

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Colette GONNET

Licenciée ès Sciences Physiques

ETUDE DE PHOSPHORAMIDES EN EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE A PARTIR DE NITRATES ALCALINS FONDUS ET A PARTIR DE SOLUTIONS NITRIQUES

Soutenue le 18 Décembre 1972, devant la Commission d'Examen.

M. J.C. MERLIN.

Président

Mme. J. BADOZ

MM. Ph. ALBERT

J. TOUSSET . . .

M. PORTHAULT.

Examineurs

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Colette GONNET

Licenciée ès Sciences Physiques

ETUDE DE PHOSPHORAMIDES EN EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE A PARTIR DE NITRATES ALCALINS FONDUS ET A PARTIR DE SOLUTIONS NITRIQUES

Soutenue le 18 Décembre 1972, devant la Commission d'Examen.

M. J.C. MERLIN.

Président

Mme. J. BADOZ

MM. Ph. ALBERT

J. TOUSSET . . .

M. PORTHAULT.

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41552607_0040

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN
U.E.R. de Biologie Humaine	M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen J. BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	M. le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. R. FONTANGES, Maître de Conférences
U.E.R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

Le travail que nous présentons a été réalisé dans le laboratoire de Chimie Analytique III de l'Université Claude Bernard, sous la direction de Monsieur le Professeur M. PORTHAULT.

Nous remercions Monsieur J.C. MERLIN, Professeur à l'Université Claude Bernard, d'avoir bien voulu s'intéresser à notre travail et d'avoir accepté, en dépit de ses multiples obligations, la présidence de notre jury.

Nous exprimons à Madame J. BADOZ, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, toute notre reconnaissance pour l'honneur qu'elle nous fait en accordant sa participation à notre jury.

Monsieur P. ALBERT, Lauréat de l'Institut, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, nous honore en acceptant de participer à la critique de ce travail ; qu'il nous soit permis de lui adresser nos respectueux remerciements.

Nous tenons à remercier Monsieur J. TOUSSET, Professeur à l'Université Claude Bernard, qui a bien voulu examiner ce travail et se joindre à notre jury.

Qu'il nous soit permis de remercier particulièrement Monsieur le Professeur M. PORTHAULT pour la bienveillante attention qu'il a constamment portée à nos recherches. Nous avons bénéficié de sa compétence et de sa rigueur scientifique, appréciées de ceux qui ont le privilège de travailler avec lui. Nous le remercions pour la formation scientifique qu'il nous a donnée et pour la confiance qu'il nous a témoignée.

Nous ne saurions oublier Monsieur A. LAMOTTE, Chargé de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, toujours disposé à nous consacrer une partie de son temps. Ses conseils judicieux nous ont été précieux.

Nous tenons à remercier Madame TRICOIRE, pour son aide et son efficacité lors de la présentation définitive de ce mémoire.

Nous nous garderons d'oublier tous nos camarades de laboratoire qui ont su entourer ces années de travail d'une atmosphère sympathique et agréable. Qu'ils trouvent ici le témoignage de notre amitié.

A mes Parents,

A tous Ceux qui me sont Chers

. N T R O D U C T I O N

En raison de sa grande sélectivité, de sa rapidité, de son automatisation aisée, l'extraction par solvant est devenue une technique de séparation importante. Son intérêt a été fortement accru avec le développement de l'énergie nucléaire.

Dans les extractions à partir de phases aqueuses, il a été montré que la présence d'un agent relargant pouvait augmenter considérablement les coefficients de distribution des ions métalliques. Dans le cas des sels fondus, cet effet est maximum et des coefficients de distribution très importants peuvent être attendus à partir de tels milieux.

Les sels fondus sont utilisés dans différents domaines, soit comme milieux réactionnels, soit comme solvants de certains métaux. Dans ce dernier cas, l'extraction liquide-liquide est une des techniques pouvant être employée pour faire passer ces métaux dans une autre phase liquide.

L'utilisation des milieux fondus oblige à travailler à des températures assez élevées ce qui limite l'emploi de matériaux pouvant convenir comme seconde phase liquide. Trois catégories ont été étudiées jusqu'à présent :

- des métaux possédant un point de fusion relativement bas (c'est le cas du bismuth utilisé pour la régénération du combustible nucléaire) (1),*
- des sels fondus dans lesquels prédominent les forces covalentes ce qui les rend non miscibles à d'autres sels fondus à caractère ionique (par exemple le système $\text{AgCl}-\text{NaCl}, \text{KCl}$),*
- des produits organiques thermiquement stables, de points d'ébullition élevés (polyphényles, éventuellement des silicones).*

Seule la première catégorie de ces matériaux a trouvé jusqu'à présent une application pratique. Dans une optique différente, l'extraction à partir de sels fondus a été utilisée pour étudier les interactions et les équilibres dans ces milieux d'une façon analogue à ce qui avait été fait en milieu aqueux.

Les premiers résultats relatifs aux études de distribution entre un milieu fondu et une phase organique ont été acquis par GRUEN et ses collaborateurs (2,3) et par des chercheurs polonais (4,5). ZANGEN et MARCUS ont étudié les distributions de métaux (6-12) entre des nitrates alcalins fondus et un eutectique de polyphényles constitué par 37 % de biphényle, 48 % d'orthoterphényle et 15 % de métaterphényle.

Des études d'extraction en milieu fondu ont déjà été réalisées dans notre laboratoire, mettant en valeur des composés tels que : l'oxyde de triphénylphosphine (13), l'oxyde de triphénylarsine, l'oxyde de tri-n-octylphosphine (14), les oxydes de diphosphine (15), ainsi que certains dérivés de la pyridine (16) en solution dans des polyphényles.

Notre intérêt s'est porté sur des phosphoramides. En effet, ces composés (plus particulièrement l'hexaméthylphosphorotriamide) sont connus depuis longtemps pour leurs qualités d'agents complexants et de solvants en chimie organique (17). Il suffit pour s'en convaincre de se reporter aux nombreux travaux effectués par H. NORMANT et ses collaborateurs (18-20) ainsi que par DONOGHUE (21-26).

Ces propriétés intéressantes sont dues à la basicité du groupement phosphoryle PO qui confère à la molécule un moment dipolaire élevé (27,28) et la possibilité de former aisément des complexes avec un accepteur quelconque.

L'étude des pouvoirs extractants de l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) et de l'hexabutylphosphorotriamide (HBPT) à partir d'un milieu de nitrates fondus fera l'objet de la première partie de ce travail.

Le premier chapitre sera consacré à la description des techniques expérimentales utilisées. Le comportement de ces deux composés dans le système d'extraction choisi sera décrit, puis leur pouvoir extractant sera testé avec le cobalt II dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre présentera les résultats sur l'extraction des éléments de terres rares et leurs séparations éventuelles dans certaines conditions. Enfin, dans un quatrième chapitre, nous nous attacherons à préciser le rôle de la température dans le but d'améliorer les séparations de ces éléments.

L'HMPT et l'HBPT s'étant révélés de bons agents d'extraction du cobalt II et des lanthanides à partir de milieux fondus, l'emploi de tels composés en extraction à partir de phases aqueuses pouvait s'avérer intéressant. Le passage de l'HMPT à un composé homologue l'HBPT était alors nécessaire, compte tenu de la solubilité du premier dans l'eau.

D'autre part, les composés organophosphorés neutres sont utilisés depuis longtemps dans le domaine de l'extraction liquide-liquide, le plus connu d'entre eux étant le phosphate de tri n-butyle (TBP), d'abord employé dans le domaine de l'énergie nucléaire puis pour la séparation de certains métaux. Nous ne saurions citer ici

tous les travaux réalisés jusqu'à ce jour (plus de 1000 références) à l'aide de ce produit.

On pouvait penser que, dans la famille des organophosphorés neutres, il existait d'autres substances possédant des propriétés analogues, voire meilleures que le TBP et permettant de le remplacer dans ses différentes applications. Il suffit de se reporter aux travaux de GLUECKAUF (29,30) pour se rendre compte que de nombreux composés ont été testés : phosphates, phosphonates, phosphinates, oxydes de phosphine.

De toutes ces études, il apparaît que l'extraction du métal dans la phase organique croît avec la basicité du groupement PO et que les meilleurs extractants connus jusqu'à présent sont, dans cette famille, les oxydes d'alcoylphosphine. Nombreuses sont les publications relatives aux études de partage à l'aide de ces composés (31-34). Nous citerons plus particulièrement un travail approfondi de DUYCKAERTS et GOFFART (35,36).

Il semblait dès lors intéressant d'entreprendre l'étude de l'extraction des métaux par les phosphoramides. C'est ce que nous avons entrepris dans la deuxième partie de ce travail. Les techniques expérimentales utilisées seront exposées dans un premier chapitre. Avant d'entreprendre les études de distributions proprement dites, il était nécessaire de connaître le comportement de l'HBPT dans le système choisi, (extraction de l'eau et de l'acide nitrique) ce qui est réalisé dans le deuxième chapitre. Enfin, le troisième chapitre présente les résultats concernant l'extraction des lanthanides par l'HBPT.

Première Partie

Extraction liquide-liquide à partir de nitrates alcalins fondus

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous décrivons dans ce chapitre, les techniques utilisées spécifiquement pour les sels fondus et les dosages d'espèces qui pourront être de nouveau employés dans la deuxième partie de ce travail.

I. 1 - DESCRIPTION DU SYSTEME D'EXTRACTION.

Deux méthodes sont généralement employées pour atteindre, à haute température, l'équilibre d'extraction.

- La première méthode consiste à placer les deux phases dans des tubes qui sont scellés puis agités dans une enceinte thermostatée.

- Dans la deuxième méthode, celle que nous avons utilisée, les deux phases sont placées à l'intérieur d'un tube d'extraction fixe, le système d'agitation étant interne.

Cette deuxième méthode, adaptée pour la première fois dans notre laboratoire par VITTORI (42), présente l'avantage d'être très simple et les manipulations qu'elle nécessite sont aisées. Le schéma de la cellule d'extraction proprement dite est représenté sur la figure 1.

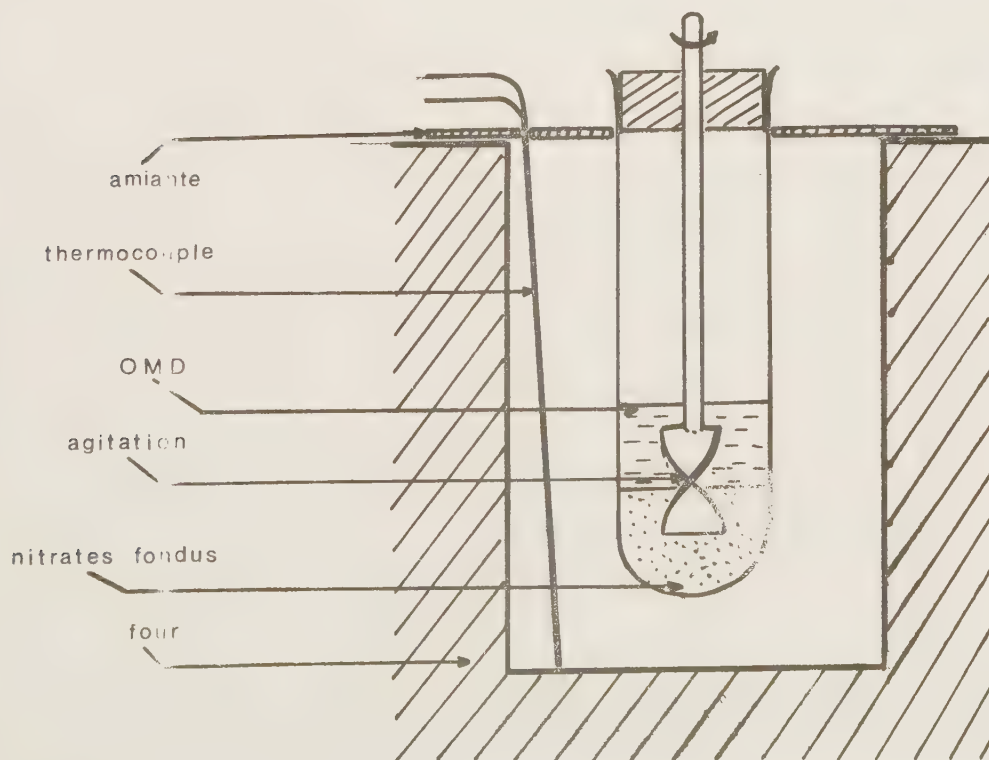


FIGURE 1 - Schéma de la cellule d'extraction.

I. 1. 1 - La phase minérale.

Elle est constituée par l'eutectique fondu Li NO_3 , KNO_3 à 29% en poids de Li NO_3 . Son point de fusion, selon les auteurs, est estimé entre 129°C et 132°C (37,38), sa densité à 160°C (température à laquelle nous avons réalisé la majorité de nos expériences) est de 1,94 (39).

Durant la préparation de l'eutectique, une certaine quantité d'eau reste incluse dans les nitrates. A 300°C, sous une pression de 20 mm de Hg, elle atteindrait encore le taux de 0,1 mole % dans le cas de KNO_3 (40). D'autres auteurs ont montré que la solubilité de l'eau est négligeable dans NaNO_3 ou KNO_3 jusqu'à l'addition de LiNO_3 (41).

Lors des premiers essais d'extraction réalisés avec un eutectique non prétraité, il se produisait, dans la phase minérale, un précipité que nous avons attribué à une action de l'HMPT sur l'eau restant incluse dans cette phase. Il s'est alors avéré nécessaire d'apporter plus de soin à la préparation de l'eutectique fondu. Le processus que nous avons adopté a été le suivant : le nitrate de lithium, le composant le plus hygroscopique, subit un prétraitement par passage à l'étuve à 180°C pendant au moins 24 heures. Il est ensuite mélangé au nitrate de potassium dans les proportions de l'eutectique puis l'ensemble est fondu à 180°C. La solution est agitée afin d'être dégazée puis filtrée à la même température sur fritté n°2 pour éliminer les impuretés organiques carbonisées. Le liquide récupéré est coulé puis concassé et conservé à 120°C.

I. 1. 2 - La phase organique.

Différents solvants répondant aux conditions nécessaires pour travailler à haute température ont été testés au laboratoire, lors de la mise au point de cette technique d'extraction (42). En effet, ce solvant organique doit répondre à plusieurs impératifs; il doit être inerte vis à vis de la phase minérale, il doit dissoudre l'agent extractant utilisé et les complexes formés et il doit, bien sûr, être stable thermiquement.

Le produit testé répondant le mieux à toutes ces conditions s'est révélé être l'OMD, un fluide caloporteur mis au point et commercialisé par la Société PROGIL. Il a une composition très proche de celle de l'eutectique ternaire ; orthoterphényle, métaterphényle, diphényle : (les pourcentages sont indiqués en poids)

- diphényle	27,2 %	(37 %)
- orthoterphényle	54,4 %	(48 %)
- métaterphényle	18,4 %	(15 %)

Entre parenthèses sont indiqués les pourcentages en poids correspondant à la composition du solvant aromatique utilisé par ZANGEN et MARCUS dans leurs travaux en milieu fondu (6 12).

Les caractéristiques physiques de l'OMD sont les suivantes :

masse volumique à 25°C	1,07 g/cm ³
masse volumique à 160°C	0,965 g/cm ³
- point d'éclair	> 130°C
point d'autoignition dans l'air	> 500°C
- tension de vapeur à 160°C	20 mm Hg

Les taux d'impuretés signalés par PROGIL sont :

Cl	-	8 ppm
Na	-	0,3 ppm
Fe	-	5 ppm

La totalité étant de l'ordre de 1%.

L'OMD que nous avons reçu étant de couleur jaune-orangée, il nous a fallu le purifier pour autant que cette coloration soit due à des impuretés organiques. Le produit commercialisé est traité par du nickel Raney (10% en poids). Ce dernier mis en suspension dans l'éthanol est ajouté à l'OMD préalablement chauffé à 120°C; le mélange est agité 3 heures à cette température puis filtré. Ce processus peut être repris plusieurs fois pour obtenir un produit très pur, pratiquement incolore.

Pour contrôler l'efficacité de cette méthode de purification, un test à blanc sans agent extractant en phase organique, a permis de vérifier que dans ces conditions le ⁶⁰Co n'est sensiblement pas extrait par le solvant organique. L'OMD ainsi purifié a été utilisé pour nos extractions.

I. 1. 3 - Equilibre d'extraction : Technique de séparation:

Les phases minérale et organique sont portées séparément à 160°C puis mises au contact l'une de l'autre et une agitation vigoureuse est maintenue pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Les phases sont séparées à la température d'équilibre. Le mode de prélèvement est simple : deux pipettes préalablement portées à 160°C permettent le prélèvement d'une partie de chacune des deux phases. Les quantités ainsi séparées sont pesées exactement afin de permettre les calculs de distribution.

Ce mode de séparation entraîne des erreurs moindres que celles obtenues par des techniques d'extraction avec décantation et écoulement des phases par un obturateur inférieur.

I. 1. 4 - Technique de réextraction:

Dans certains cas, il a été nécessaire d'utiliser une technique spéciale dite de "réextraction" suivant laquelle la phase organique, récupérée après un premier équilibre d'extraction, est remise en contact avec une phase aqueuse et "réextraite". Il s'agit en fait de refaire passer le cation extrait de la phase

organique dans une phase aqueuse afin de rendre possibles certaines analyses.

C'est le cas pour la spectrométrie d'absorption atomique. Cette méthode d'analyse donne de bons résultats pour le dosage d'espèces en solution dans l'eau mais elle demande beaucoup plus d'application dans le cas d'espèces en solution organique ; aussi elle est impossible directement avec des solvants comme l'OMD compte tenu de la viscosité de ce dernier. Nous verrons plus loin la description en détail de cette technique.

Les réextractions ont dû être faites sur les phases organiques lorsque nous avons voulu évaluer la distribution du lithium, étant donnée sa teneur élevée en phase minérale. Nous avons opéré de la façon suivante : après extraction, un volume de phase organique est prélevé, pesé avec précision et placé dans un autre tube à extraction au contact de 25 ou 50 cm³ selon les cas d'une solution de HNO₃, 2 N (3). Il faut opérer avec une solution acide pour être certain que la réextraction soit totale.

I. 2 - LES DOSAGES.

Ils ont été réalisés soit par des méthodes purement chimiques (volumétrie), soit par des méthodes physiques d'analyse (spectrométrie d'absorption atomique, spectrométrie γ).

I. 2. 1 - Dosages volumétriques.

Dans le cas où nous opérons à des concentrations suffisamment importantes en cation métallique, les dosages ont pu être faits sur les phases minérales par complexométrie à l'EDTA. Pour le cobalt, il s'agit d'un dosage complexométrique en retour appliqué dans l'intervalle de concentrations 10^{-1} - 10^{-2} M : on ajoute une quantité d'E.D.T.A. en excès à la solution à titrer et l'excès est dosé par une solution de Zn II en présence de noir ériochrome T (43-44).

Pour les lanthanides, le dosage complexométrique par l'E.D.T.A. est beaucoup moins aisé que dans le cas du cobalt. La précision de la mesure diminue lorsque le numéro atomique de l'élément augmente. La concentration en espèce à doser doit être de l'ordre de 10^{-2} M. La solution d'E.D.T.A. utilisée est une solution ammoniacale (45). L'indicateur coloré est une solution dans l'eau d'alizarine sulfonate de sodium et de bleu de méthylène; le dosage se fait à pH 4,5 (tampon acétique) et la solution doit être chauffée à 80°C avant le dosage.

I. 2. 2 - Dosages par spectrométrie d'absorption atomique.

Nous disposons d'un appareil TECHTRON AA4. En ce qui concerne les éléments de terres rares, nous avons préféré utiliser d'autres techniques qui nous apportaient une précision et une sensibilité bien supérieures.

Cependant, dans le cas des dosages du lithium et du potassium, nous ne disposons pas d'autre méthode et, pour ces deux éléments, la spectrométrie d'absorption

atomique nous donne de bons résultats à condition que les dosages soient faits en solution aqueuse après "réextraction" des phases organiques.

Les phénomènes d'interférences de Li et K signalés par différents auteurs (46) ne nous ont pas gênée. En effet, seul le lithium est extrait en phase organique. Aucun passage de potassium n'a été décelé en utilisant la même technique.

I. 2. 3 - Dosage par spectrométrie γ .

Mise à part une étude faite à forte concentration dans le cas de l'HMPT (10^{-2} M) tous nos travaux d'extraction des lanthanides ont été effectués sur des concentrations en espèce de l'ordre de 10^{-4} M. Dans ces conditions, la spectrométrie γ s'avère une méthode très précise.

L'ensemble dont nous disposons est constitué essentiellement d'un DIDAC 800 canaux INTERTECHNIQUE, relié à une sonde avec cristal de NaI dopé au thallium. Nous avons également utilisé un stabilisateur de pic INTERTECHNIQUE A 15. Ont été dosés par cette technique les lanthanides suivants : praséodyme, néodyme, europium, terbium, thulium, ytterbium. Nous avons fait irradier ces éléments sous forme oxyde dans la pile MELUSINE du C.E.N. G. de Grenoble, les flux et les temps d'irradiation étant calculés de telle sorte que l'on ait des activités spécifiques de l'ordre du mCi/mg. Le tableau 1 réunit les radioisotopes utilisés comme traceurs pour déterminer les coefficients de distribution des différents lanthanides.

TABLEAU 1

Isotope naturel	Abondance %	Section efficace (n, γ) barns	Radioisotope formé	Période T 1/2	Principaux γ émis (MeV)
$^{141}_{59}\text{Pr}$	100	12	$^{142}_{59}\text{Pr}$	19.2 h.	<u>1,57</u> *
$^{146}_{60}\text{Nd}$	17,2	2	$^{147}_{60}\text{Nd}$	11 j.	0,991 ; 0,319 0,43 ; <u>0,533</u>
$^{151}_{63}\text{Eu}$	47,77	5900	$^{152}_{63}\text{Eu}$	12,7 ans	0,122 ; 0,245 <u>0,344</u> ; 0,779 0,965 ; 1,087 1,113 ; 1,408
$^{159}_{65}\text{Tb}$	100	46	$^{160}_{65}\text{Tb}$	72 j.	0,087 ; 0,197 <u>0,299</u> ; 0,879 0,966 ; 1,178 1,272
$^{169}_{71}\text{Tm}$	100	125	$^{170}_{71}\text{Tm}$	134 j.	<u>0,084</u>
$^{168}_{70}\text{Yb}$	0,14	11000	$^{169}_{70}\text{Yb}$	32 j.	0,063 ; 0,110 0,131 ; 0,177 0,198 ; <u>0,308</u>
$^{174}_{70}\text{Yb}$	31,84	9	$^{175}_{70}\text{Yb}$	101 h.	0,114 ; 0,283 0,396

* Pour chaque radioélément les pics caractéristiques sur lesquels les dosages ont été faits sont encadrés.

Il est nécessaire d'opérer dans des conditions aussi rigoureuses que possible pour tous les comptages. Pour mesurer les activités des deux phases, nous utilisons des béchers de 25 cm³. Afin d'obtenir une bonne précision, les mêmes volumes de phase sont prélevés pour toutes les extractions. Les temps de comptage sont choisis en fonction de l'activité des phases.

I. 3 - LES AGENTS D'EXTRACTION.

L'HMPT est un produit commercialisé en France par la société Pierrefitte. Nous n'avons donc pas eu à le synthétiser. Par contre l'HBPT ne se trouve pas dans le commerce.

I. 3. 1 - Synthèse de l'HBPT.

Il a été préparé suivant la méthode de C. STUEBE et H.P. LANKELMA (47) à partir de di-n-butylamine et de trichlorure de phosphore en passant par un intermédiaire qui est la tris(di-n-butylamino)phosphine.



Le produit intermédiaire est ensuite distillé puis oxydé par l'eau oxygénée. Le rendement total de la synthèse est de 55%. La difficulté réside dans la distillation de ces produits très lourds. (Bu₂N)₃ PO passe à 196-200°C sous 3 mm de Hg et à 180°C sous 1 mm de Hg.

I. 3. 2 - Contrôle de pureté des extractants.

L'HMPT livré par la société Pierrefitte a été purifié par distillation sous vide. Il passe à 99°C sous 6 mm de Hg. Il est ensuite conservé à l'abri de la lumière sur tamis moléculaire LINDE 4 Å. La stabilité du produit en solution dans l'OMD à 160°C a été vérifiée par chromatographie sur couches minces avec un solvant mis au point par A. LAMOTTE (48). Aucune tache révélant un produit de dégradation phosphoré ou aminé n'est mise en évidence.

La pureté de l'HBPT a été contrôlée également par chromatographie sur couches minces et par d'autres méthodes : la microanalyse effectuée sur le produit distillé donne les résultats :

calculés :	C%	66,8	H%	12,50	N%	9,74
trouvés :	C%	66,9	H%	12,53	N%	9,60

D'autre part, la pureté du produit a également été contrôlée par dosage du produit dans l'anhydrique acétique selon la méthode de WIMER (49). Le taux d'impuretés dans les produits est évalué à 1%.

Les spectres infra-rouge des deux composés ont également été obtenus sur un appareil PERKIN-ELMER n° 457 dans le domaine de longueurs d'onde 250-4000 cm⁻¹ (figure 2).

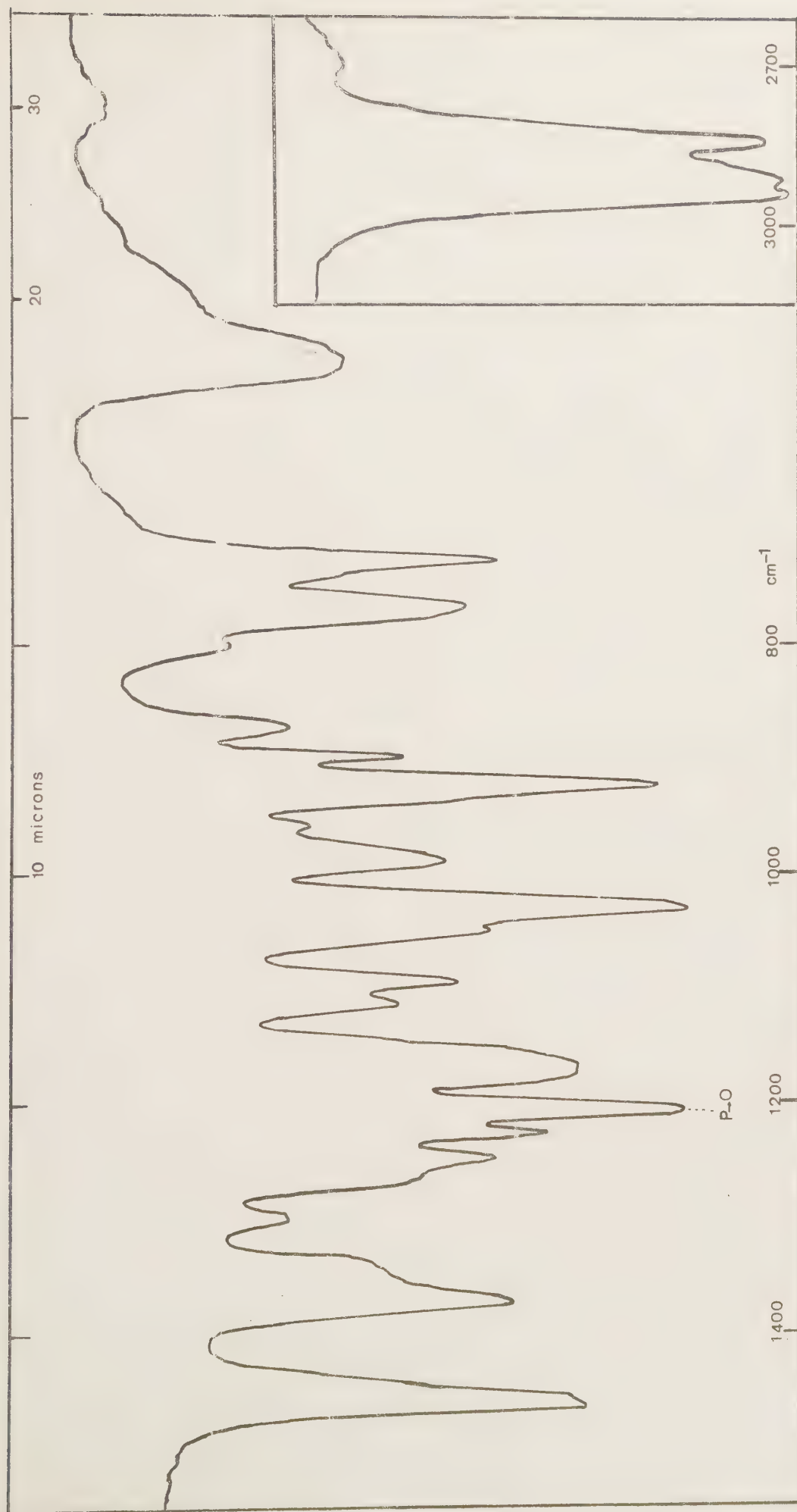


FIGURE 2 - Spectre Infra-Rouge de 1'hexa-n-butylphosphorotriamide (HBPT).

C H A P I T R E I I

COMPORTEMENTS DE L'HMPT ET DE L'HBPT DANS LE SYSTEME D'EXTRACTION

EXTRACTION DU COBALT II

Avant d'entreprendre des études concernant l'extraction de différents cations à partir de l'eutectique fondu, il nous a fallu tester le comportement de nos deux agents d'extraction dans le système LiNO_3 , KNO_3 -OMD, en particulier vis-à-vis des cations Li^+ et K^+ présents en phase minérale.

II. 1 - COMPORTEMENTS DE L'HMPT ET DE L'HBPT DANS LE SYSTEME D'EXTRACTION.

II. 1. 1 - Conditions expérimentales.

Les phases minérale et organique ont été, pour cette étude, préparées de la façon suivante :

<u>Phase minérale</u>		<u>Phase organique</u>	
eutectique	$\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$	OMD	
160°C	$M = 25 \text{ g}$ $V_m = 12,9 \text{ cm}^3$	$M = 20,7 \text{ g}$ $V_o = 21,5 \text{ cm}^3$	+ HBPT
		(HBPT) variable de 10^{-1} à $10^{-2}M$	
eutectique	$\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$	OMD	
160°C	$M = 30 \text{ g}$ $V_m = 14,5 \text{ cm}^3$	$M = 25 \text{ g}$ $V_o = 26,0 \text{ cm}^3$	+ HMPT
		(HMPT) variable de $5 \cdot 10^{-2}$ à $10^{-2}M$	

M , V_m , V_o désignant respectivement la masse d'eutectique ou d'OMD, le volume de la phase minérale et le volume de la phase organique.

L'HMPT et l'HBPT sont introduits dans la phase organique d'OMD sous forme de solution dans l'acétone. La phase organique ainsi préparée est ensuite portée à 160°C avant l'extraction.

La durée des extractions est de 15 minutes, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et qu'une étude "cinétique" préliminaire nous a permis de déterminer. Les réextractions sont ensuite effectuées sur une masse connue de la phase organique après extraction. La phase aqueuse alors utilisée est 2 M en HNO_3 et le temps de réextraction est de trois heures.

Pour le potassium, aucun passage en phase organique n'a été mis en évidence après réextraction et dosage de l'élément par spectrométrie d'absorption atomique. Par contre, le lithium est extrait en quantités très faibles dans la phase polyphényles.

L'absorption atomique est une méthode très sensible dans le cas des alcalins. Cette sensibilité est de 0,03 mg de K/l pour le potassium et 0,03 mg de Li/l pour le lithium. Dans le but de prévoir de façon précise la quantité de lithium susceptible

d'être extraite lors de nos différentes expériences, nous avons déterminé la forme des complexes extraits et leur constante apparente d'équilibre d'extraction à l'aide de deux méthodes décrites ci-après.

II. 1. 2 - Méthode graphique.

Cette première méthode consiste à tracer la courbe $\log_{10} D = f(\log_{10} (L)_{\text{libre}})$, D représentant le coefficient de partage du lithium et $(L)_{\text{libre}}$ la concentration en agent extractant libre en phase organique. Mais, dans ce cas, $(Li)_o$ en phase organique est négligeable par rapport à $(Li)_m$ en phase minérale. $(Li)_m$ peut être considérée comme constante, aussi avons-nous tracé la courbe :

$$\log_{10} (Li)_o = f(\log_{10} (L)_1)$$

En effet, si l'équilibre d'extraction s'écrit :



la constante apparente d'équilibre d'extraction K'_{Li} s'exprime par la relation :

$$K'_{Li} = \frac{(Li (NO_3) L_n)_{\text{org.}}}{(Li)_{\text{org.}} (L)_{\text{org.}}^n}$$

en admettant que le rapport des coefficients d'activité des espèces soit constant.

Or D, le coefficient de partage est égal à :

$$D = \frac{(Li)_{\text{phase organique}}}{(Li)_{\text{phase minérale}}}$$

Dans les deux cas présents, les concentrations en lithium et nitrate en phase organique sont négligeables par rapport à $(Li)_{\text{min.}}$ et $(NO_3^-)_{\text{min.}}$

$(Li)_{\text{min.}}$ et $(NO_3^-)_{\text{min.}}$ peuvent donc être considérées comme constantes.

La constante d'extraction K'_{Li} peut alors s'écrire :

$$K'_{Li} = \frac{D}{(L)_1^n}$$

et en passant à la forme logarithmique de la même expression :

$$\log D = \log K'_{Li} + n \log (L)_1$$

n représente le nombre de molécules d'agent extractant liées à l'ion métallique central. Les courbes $\log (Li)_{\text{org}} = f(\log (L)_1)$ pour l'HMPT et l'HBPT sont représentées respectivement sur les figures 3 et 4.

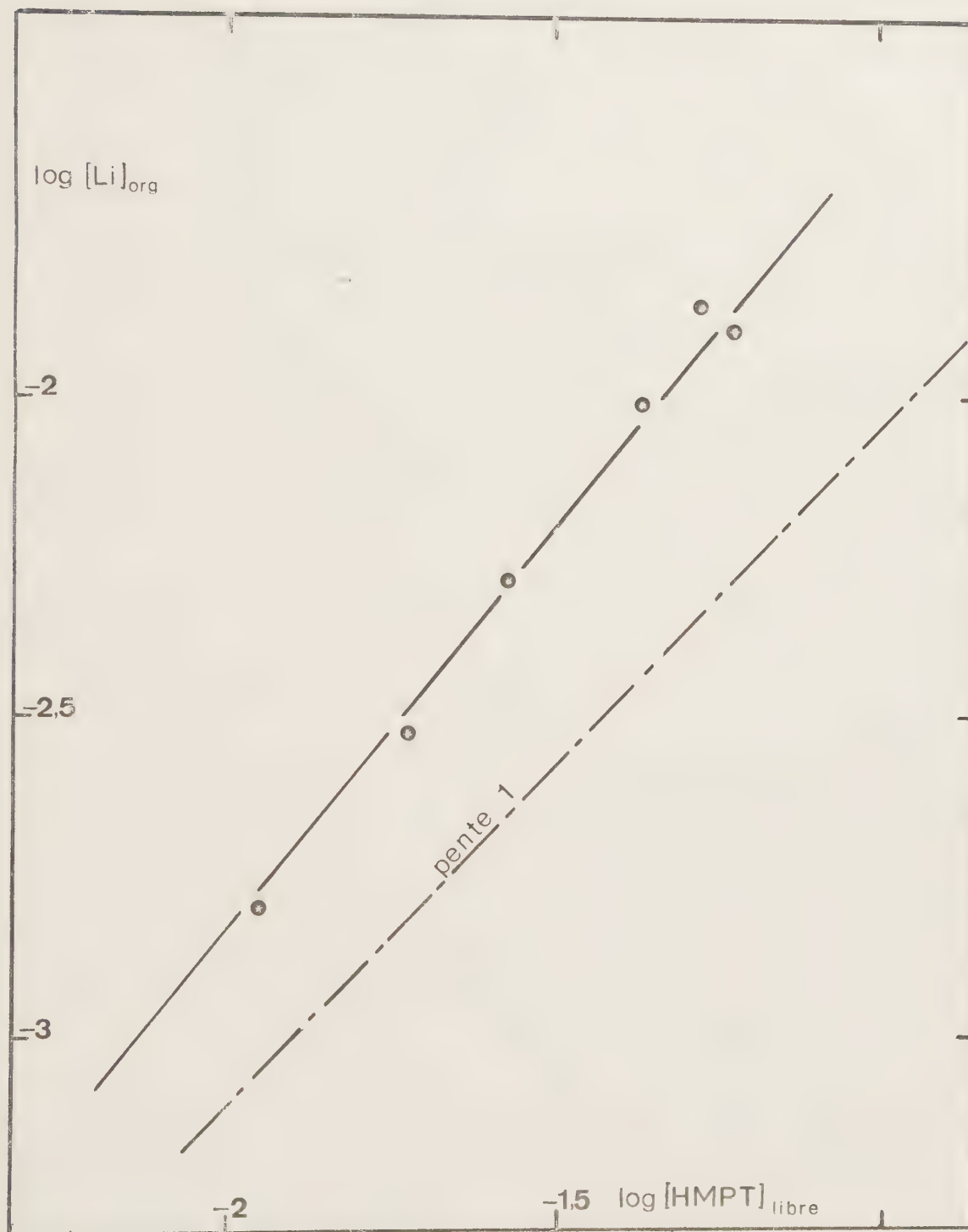


FIGURE 3 - Variation de la concentration en lithium extrait en phase organique en fonction de la concentration en HMPT libre en phase organique.

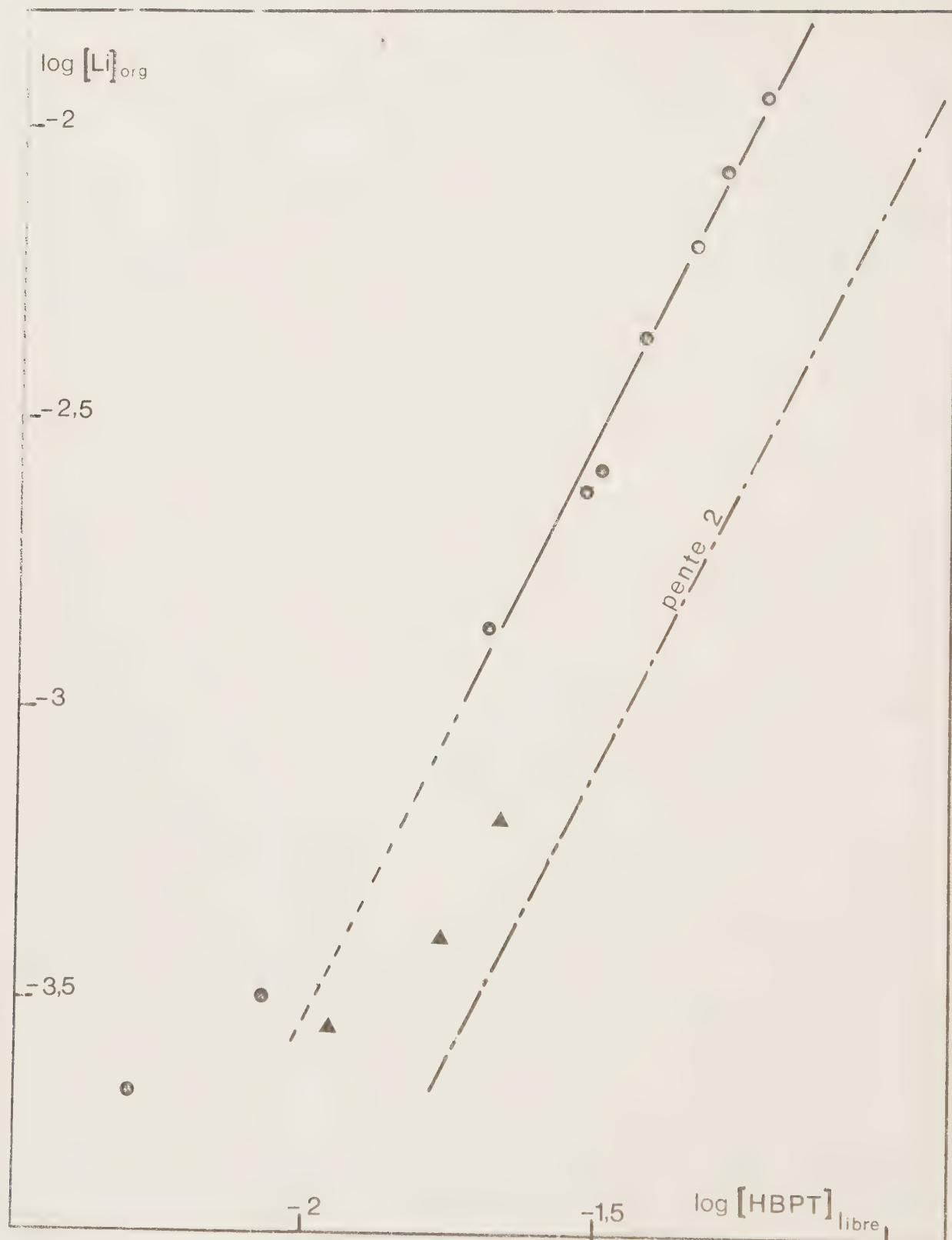


FIGURE 4 - Variation de la concentration en lithium en phase organique en fonction de la concentration en HBPT libre en phase organique.

Nous obtenons dans les deux cas des droites, mais dans le cas de l'HMPT, $n=1$, la forme extraite est $L_1 L$ alors que, dans le cas de l'HBPT $n=2$ et la forme extraite est $L_1 L_2$. Les constantes d'extraction calculées à partir des ordonnées à l'origine sont les suivantes .

$$K_{Li}^r (HMPT) = 0,024 \pm 0,002 \text{ ML}^{-1}$$

$$K_{Li}^v (HBPT)_2 = 0,37 \pm 0,03 \text{ ML}^{-2}$$

Nous avons voulu confirmer par une autre méthode les résultats obtenus avec la méthode graphique; pour cela nous avons employé un mode de calcul précédemment mis au point par VITTORI (42, 55).

II. 1. 3 - Méthode de calcul.

Elle n'est valable que dans le cas où un seul complexe est extrait. Cette méthode consiste à étudier à l'équilibre la concentration du métal passé en phase organique pour différentes valeurs de (L_T) , la concentration totale en agent extractant.

Les quantités de métal mises en jeu en phases aqueuse et organique restant constantes, on a :

$$(L_T)_{org} = (L_C)_{org} + (L_1)_{org}$$

$(L_C)_{org}$ = concentration en L complexé en phase organique.

$(L_1)_{org}$ = concentration en agent extractant libre en phase organique.

L'évaluation de $(L_C)_{org}$ et $(L_1)_{org}$ conduit à l'expression :

$$(1) \quad (L_T)_{org} = \frac{ns}{a} + A \left[\frac{s}{(P-s)^a} \right]^{\frac{1}{n}}$$

avec

$$A = \left[\frac{V_{min}^a}{a K^v V_{org}^a} \right]^{\frac{1}{n}}$$

Cette relation est établie pour un complexe extrait de la forme $M_a(NO_3)_m L_n$. Dans le cas étudié :

$$M = Li \quad \begin{matrix} a = 1 \\ n = 1 \end{matrix}$$

$L = HMPT, HBPT$ n = nombre de molécules de HMPT ou HBPT liées au métal.

$s = (M)_{org}$ concentration en métal en phase organique.

$$p = \frac{(M)_{\text{org}}}{(M)_{\text{min}}} \cdot \frac{V_{\text{min}}}{V_{\text{org}}}$$

p est un paramètre fixé pour une série d'expériences dans lesquelles s et (L_T) sont les variables.

II. 1. 3. 1 - Cas d'un complexe 1:1 de forme $Li(NO_3)L$

Dans ce cas ($a=1$, $n=1$), l'expression 1 se simplifie et

$$(L_T) = s + A \frac{s}{p s}$$

$$A = \frac{1}{K_{Li}} \cdot \frac{V_{\text{min}}}{V_{\text{org}}}$$

Les conditions opératoires sont :

$$V_{\text{org}} = 26,0 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{min}} = 14,5 \text{ cm}^3$$

$$(Li)_{\text{min}} = 8,25 \text{ mole/l}$$

Il est donc possible de déterminer A et par suite K_{Li} pour toute une série de valeurs de s et (L_T) . C'est ce qui avait été fait précédemment par nous même dans une étude avec l'HMPT (50). Les résultats sont cohérents (tableau 2). La constante K_{Li} déterminée de cette façon est égale à

$$K_{Li} = 0,024 \pm 0,002 \text{ ML}^{-1}$$

La valeur de K_{Li} (HMPT) est constante dans le domaine de concentrations étudié et la forme du complexe extrait est bien $Li(HMPT)$. Le complexe $Li(NO_3)(HMPT)$ a été synthétisé et isolé récemment (51).

II. 1. 3. 2 - Cas d'un complexe 1:2 de forme $Li(NO_3)_2L$

Dans ce cas $n=2$ et la relation (1) devient

$$(L_T) = \frac{2s}{a} + A \left[\frac{s}{(p s)^a} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{avec } a = 1$$

$$p = (M)_{\text{org}} + \frac{V_{\text{min}}}{V_{\text{org}}} (M)_{\text{min}}$$

Mais dans nos conditions, $(M)_{\text{org}}$ est négligeable devant le deuxième terme et

$$p = \frac{V_{\text{min}}}{V_{\text{org}}} (M)_{\text{min}}$$

TABLEAU 2

HBPT m mole	(HBPT) = L_T mole/l	(Li) _{org} = s mole/l	$\frac{s}{p - s}$	A^2	$K' = \frac{V_{\min.}}{V_{\text{org.}}} \cdot \frac{1}{A}$
1,75	$8,14 \cdot 10^{-4}$	$11,4 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	1,49	0,402
1,	$,98 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	1,55	0,386
1,5	$,81 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1,60	0,374
1	$,65 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	1,55	0,386
0,10	$,32 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$0,27 \cdot 10^{-3}$	1,52	0,395

Calculs de K'_{Li} pour $Li(HBPT)_2$

HMPT m mole	(HMPT) = L_T mole/l	(Li) _{org} = s mole/l	A	$K' = \frac{0,577}{A}$
0,1	$0,38 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	26,4	0,022
0,3	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$18,4 \cdot 10^{-4}$	24,2	0,023
0,5	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$31,5 \cdot 10^{-4}$	23,4	0,024
0,82	$3,15 \cdot 10^{-2}$	$52,3 \cdot 10^{-4}$	23,1	0,024
1,37	$5,26 \cdot 10^{-2}$	$90 \cdot 10^{-4}$	22,3	0,025

Calculs de K'_{Li} pour $Li(HMPT)$

Les conditions opératoires étant les mêmes pour toutes nos expériences, nous avons :

$$\begin{array}{lll} V_{\min} = 12,9 \text{ cm}^3 & M_{\text{eutectique}} = 25 \text{ g} & (M)_{\min} = 8,25 \text{ mole / l} \\ V_{\text{org}} = 21,5 \text{ cm}^3 & M_{\text{OMD}} = 20,7 \text{ g} & \end{array}$$

D'où la valeur de p : $p = 4,94$.

Le tableau 2 montre le processus de calcul et les valeurs de K'_{Li} obtenues par cette méthode avec l'HBPT. La forme ML_2 du complexe est donc bien confirmée dans le domaine de concentrations en HBPT exploré.

II. 1. 4 - Discussion des résultats.

La différence des formes de complexes extraits par l'HMPT et l'HBPT peut s'expliquer de la façon suivante : si nous considérons les figures 3 et 4, nous constatons que les domaines de concentration en (L) pour lesquels nous avons la forme $Li(HMPT)$ dans un cas et $Li(HBPT)_2$ dans l'autre, ne sont pas les mêmes. En effet, la forme $Li(HBPT)_2$ est confirmée pour des concentrations en HBPT supérieures à

$5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ alors que la forme $\text{Li}(\text{HMPT})$ est confirmée pour des concentrations en HMPT inférieures à cette valeur.

On peut penser que, dans le premier cas, la concentration en agent extractant étant plus importante, la forme ML_2 s'est formée préférentiellement à la forme ML . Et, en effet, si nous considérons les premiers points de la figure 4, correspondant à des valeurs de (HBPT) faibles, nous constatons qu'ils s'écartent de la pente 2 pour se rapprocher de la pente 1. Mais, compte tenu des valeurs très faibles obtenues pour $(\text{Li})_{\text{org}}$, nous n'avons pas pu préciser le mode d'extraction dans ce domaine. Cependant, nous avons repris la méthode de calcul précédemment décrite pour $\text{Li}(\text{HMPT})$ dans le cas d'un complexe 1:1 et pour les trois points signalés sur la courbe nous avons bien obtenu une valeur correcte et sensiblement identique pour la constante $K'_{\text{Li}(\text{HBPT})_1}$.

Signalons d'autre part que, dans la littérature, des espèces extraites de la forme $\text{Li}(\text{TOPO})_2$ et $\text{Li}(\text{HDBM})$ ont été décrites (52) avec TOPO = oxyde de tri-n-octylphosphine et HDBM = dibenzoylméthane. Cependant, malgré les nombreux travaux réalisés à ce sujet, on possède encore peu de renseignements sur la solvation du lithium en solution (53,54).

Nous avons montré antérieurement (50) que, compte tenu du taux de passage très faible du lithium en phase organique, la valeur de K'_{Li} permet, dans la plupart des cas, de ne pas tenir compte du passage de cet élément dans la phase de polyphényles; ceci est d'autant plus valable que les constantes des éléments extraits conjointement au lithium sont nettement plus importantes.

II. 2 - POUVOIRS EXTRACTANTS DE L'HMPT ET DE L'HBPT. EXTRACTION DU COBALT II.

Le cobalt a été choisi, parmi d'autres éléments de transition, pour tester les pouvoirs extractants des deux composés, en raison de son utilisation aisée et des possibilités nombreuses qui sont offertes pour le doser.

II. 2. 1 - Partie expérimentale.

Le cobalt II est introduit dans la phase minérale sous forme de nitrate hexahydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les phases minérale et organique sont préparées comme suit :

Phase minérale	Phase organique
160°C euctectique 30 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 500 mg $(\text{Co})_{\text{min}} = 0,11 \text{ mole/l}$	160°C OMD 25 g (HMPT) variable de 10^{-1} à 10^{-2} M
euctectique 25 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 450 mg $(\text{Co})_{\text{min}} = 0,11 \text{ mole/l}$	OMD 20 g (HBPT) variable de 10^{-2} à 10^{-3} M

Une étude préliminaire de l'extraction du cobalt II en fonction du temps d'extraction nous a permis de fixer à 15 minutes la durée de tous nos essais pour cet élément; ce temps est suffisant pour que l'on soit certain d'avoir atteint l'équilibre d'extraction.

Dans le cas de l'HMPT, les dosages du Co II ont été faits par complexométrie à l'E.D.T.A. sur les phases minérales dissoutes dans l'eau. En effet, la variation de la concentration en métal dans cette phase est assez importante pour que l'on ait une bonne précision en appliquant cette méthode.

Dans le cas de l'HBPT, le Co II a été dosé par spectrométrie γ dans les phases minérale et organique. Pour cette analyse radiochimique, les phases minérales ont été préparées comme suit :

- Pour un nombre donné d'essais, 34 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont ajoutés à 150 g d'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$. A l'aide d'une micropipette, on ajoute $0,01 \text{ cm}^3$ de la solution marquée de cobalt 60. L'ensemble est porté à 160°C , puis homogénéisé par agitation prolongée à cette même température. Par pipetage, cette solution est alors fractionnée en pastilles de 5g. La quantité de cobalt contenue dans chaque pastille est contrôlée par mesure des activités et par pesée.

- Pour une expérience d'extraction, une pastille est ajoutée à une quantité suffisante d'eutectique pour obtenir une masse de 25 g.

II. 2. 2 - Etude du partage du cobalt II.

Les résultats de nos extractions sont représentés sur les figures 5 et 6. Nous avons appliqué la méthode logarithmique précédemment décrite pour le lithium (II.1) afin de déterminer les formes des complexes extraits par l'HMPT et l'HBPT ainsi que les constantes d'équilibre d'extraction correspondantes.

D'une façon générale, si l'équilibre d'extraction s'écrit :



il lui correspond une constante d'équilibre d'extraction K_M

$$K_M = \frac{(\text{M}(\text{NO}_3)_m \text{ L}_n)_{\text{org}}}{(\text{M})(\text{NO}_3^-)^m (\text{L})^n_{\text{org}}} \cdot \frac{\gamma_c}{\gamma_{\pm}^{1+m} \gamma_L^n}$$

pour autant que le rapport des coefficients d'activité des différentes espèces

$\frac{\gamma_c}{\gamma_{\pm}^{1+m} \gamma_L^n}$ soit constant et sachant que :

$$D_M = \frac{(\text{M})_{\text{org}}}{(\text{M})_{\text{min}}} = \frac{(\text{M}(\text{NO}_3)_m \text{ L}_n)_{\text{org}}}{(\text{M})_{\text{min}}}$$

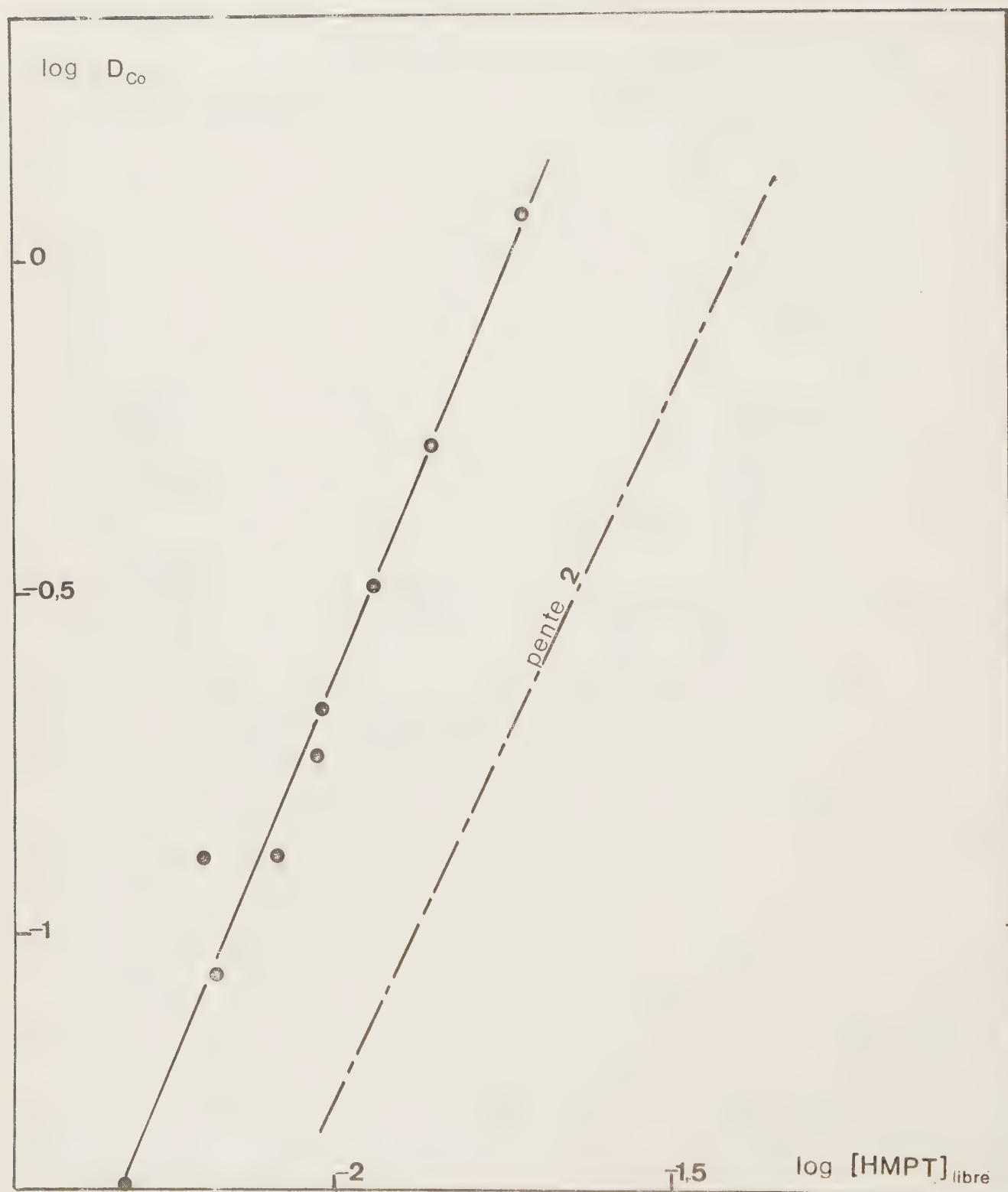


FIGURE 5 - Variation du coefficient de distribution du cobalt II en fonction de la concentration en HMPT libre en phase organique.

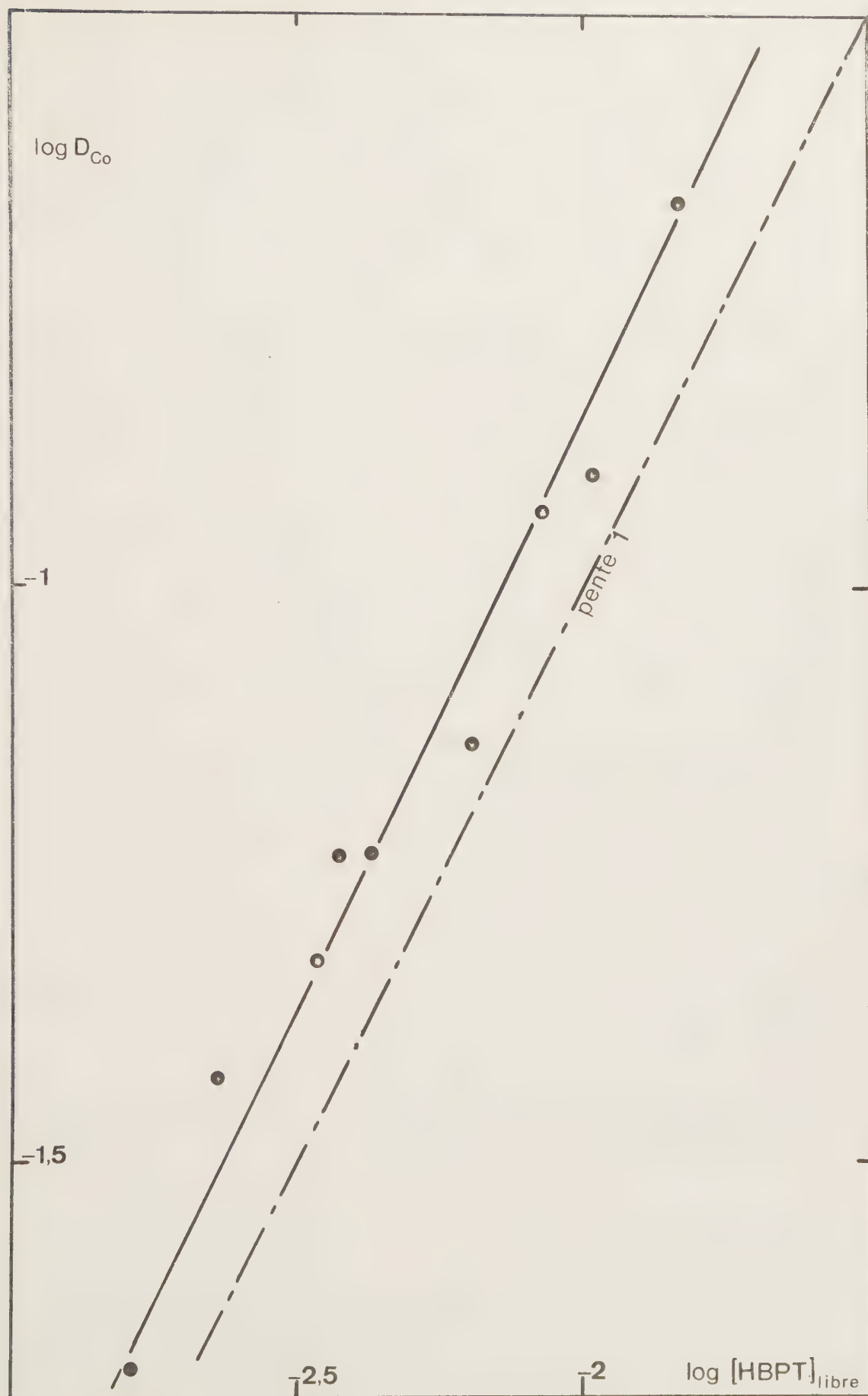


FIGURE 6 - Variation du coefficient de distribution du cobalt II en fonction de la concentration en HBPT libre en phase organique.

on peut alors écrire la constante d'équilibre d'extraction :

$$K'_M = \frac{(M(NO_3)_m L_n)_{org}}{(M)(L)_{org}^n} \text{ ou encore } K'_M = \frac{D_M}{(L)_{org}^n}$$

En passant à la forme logarithmique de cette dernière expression, on a alors :

$$\log_{10} D_M = \log_{10} K'_M + n \log_{10} (L)_{org}$$

$(L)_{org}$ représente la concentration en agent extractant libre en phase organique. Si on étudie alors la variation de $\log_{10} D$ en fonction de $\log_{10} (L)_{org}$, la courbe $\log_{10} D = f(\log_{10} (L)_{org})$ doit être une droite dans le cas où un seul complexe est extrait, droite dont l'ordonnée à l'origine nous permet de déduire $\log_{10} K'$ et par la suite K' .

Dans le cas de l'HMPT, la figure 5 montre que nous obtenons une droite de pente 2; nous pouvons donc supposer l'extraction d'un complexe : $Co(NO_3)_2, 2 HMPT$.

A l'appui de cette hypothèse, signalons que la synthèse de ce composé a pu être réalisée à partir de deux solutions dans l'acétone de $Co(NO_3)_2, 6H_2O$ et de HMPT en excès. La microanalyse (50) confirme bien l'existence d'un complexe $Co(NO_3)_2, 2 HMPT$.

D'autre part, nous avons pu obtenir l'identification spectrale des phases organiques extraites et d'une solution de complexe synthétisé dans l'OMD. Ces résultats permettent, en quelque sorte, de confirmer l'extraction de ce complexe du cobalt II par l'HMPT.

$$Co(NO_3)_2, 2 HMPT \quad K'_{Co} = (2,8 \pm 0,2) 10^3 \quad (53)$$

La figure (6) représente la variation de $\log_{10} D$ en fonction de $\log_{10} (HBPT)_{org}$ pour le cobalt. Nous obtenons dans ce cas une droite de pente 1 supposant l'extraction d'un complexe ML. La constante calculée dans ce cas est : $K'_{Co} = 14 \pm 2$.

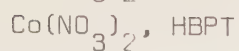
La forme du complexe extrait n'a pas pu être prouvée d'une autre façon dans le cas de l'HBPT. En effet, des essais de synthèse du complexe cobalt-HBPT n'ont pas abouti.

II. 2. 3 - Discussion des résultats.

De la même façon que pour le lithium, nous retrouvons pour des concentrations en agent extractant inférieures à $10^{-2}M$, l'extraction d'un complexe de forme ML ou $Co(NO_3)_2, HBPT$ et pour des concentrations en HMPT comprises entre $10^{-1}M$ et $10^{-2}M$, seule la forme $Co(NO_3)_2, 2HMPT$ est identifiée.



$$K'_{\text{Co}} = (2,8 \pm 0,2) 10^3$$



$$K'_{\text{Co}} = 14 \pm 2$$

Si l'on considère les différents agents d'extraction testés au laboratoire dans le même système LiNO_3 , KNO_3 - OMD, le pouvoir extractant de l'HMPT vis-à-vis du cobalt II se rapproche de celui de l'oxyde de triphénylarsine TPAO (42,13). Quant à celui de l'HBPT, il se rapprocherait plutôt de ceux de l'oxyde de triphénylphosphine TPPO et de l'oxyde d'éthylène-bis-(diphénylphosphine), EDPO. On peut penser que le plus faible pouvoir extractant de l'HBPT vis-à-vis du cobalt serait attribuable à un plus grand encombrement stérique que celui de l'HMPT.

Le tableau 3 regroupe les résultats obtenus avec ces différents composés dans l'extraction du cobalt II.

TABLEAU 3 - Constantes d'équilibre d'extraction du cobalt II par divers composés organophosphorés neutres.

Agent extractant = L	Forme du complexe extrait	K'_{Co}	Références bibliographique
TPPO	Co L_2	210 ± 10	(42)
TPAO	Co L_2	$(8,8 \pm 0,2) 10^3$	(42)
EDPO	Co L	31 ± 1	(58)
TOPO	Co L_2	$3 \cdot 10^4$	(59)
HMPT	Co L_2	$(2,8 \pm 0,2) 10^3$	(56)
HBPT	Co L	14 ± 2	ce travail
Phen	$\text{Co L}, \text{Co L}_2$		(57)
Bipy	$\text{Co L}, \text{Co L}_2$		(57)

TOPO = oxyde de tri-n-octyl phosphine

Phen = 1,10 - phénanthroline

Bipy = 2,2' - bipyridine.

Remarquons que, dans le cas des composés Bipy et Phen, les auteurs ont observé également une forme Co L dans un certain domaine de la concentration en L (57).

D'autre part, VITTORI (14) a montré, dans des études de synergisme avec l'HMPT, que la constante d'extraction du cobalt II ne dépendait pas de la concentration initiale en Co en phase minérale car, pour $(Co)_{initiale} = 10^{-5}M$, la constante K'_{Co} est trouvée égale à $2,9 \cdot 10^3$ donc identique à celle qui avait été trouvée par nous-même pour des concentrations initiales en cobalt de $10^{-2}M$.

C H A P I T R E I I I

*EXTRACTIONS D'ELEMENTS DE TERRES RARES PAR L'HMPT ET L'HBPT
A PARTIR DE NITRATES ALCALINS FONDUS*

ESSAIS DE SEPARATIONS D'ELEMENTS DE LA SERIE "4f"

Dans ce chapitre sont regroupés les résultats obtenus pour l'extraction d'éléments de terres rares par l'HMPT et l'HBPT. Nous n'avons pas fait d'étude systématique des éléments "4f"; nous avons pensé que la détermination du comportement d'un certain nombre d'entre eux suffirait pour dégager un comportement général. Dans cette optique, le choix des éléments étudiés a été guidé essentiellement par les raisons suivantes .

l'intérêt d'étudier des lanthanides dont les numéros atomiques se répartissent sur toute la série "4f" de $Z=57$ à $Z=71$ afin d'observer d'éventuelles modifications de propriétés entre les lanthanides "légers" et les lanthanides "lourds".

- La possibilité d'obtenir facilement des radioisotopes de caractéristiques intéressantes pour les dosages que nous avons envisagés par spectrométrie γ . A la suite de ces considérations, notre choix s'est fixé sur les éléments suivants :

Pr $Z = 59$	Nd $Z = 60$	Eu $Z = 63$
Tb $Z = 65$	Tm $Z = 69$	Yb $Z = 70$

Les pourcentages d'abondance isotopique des isotopes naturels stables et les radioéléments obtenus par réaction (n, γ) ont été indiqués dans le tableau 1 (chapitre I).

Toutefois, nous avons également utilisé les éléments Nd, Gd, Er non marqués, sous forme de nitrates pentahydratés. Dans ce cas, l'étude est faite à plus forte concentration afin de permettre une autre technique de dosage.

III. 1 - ETUDE DE L'HMPT.

III. 1. 1 - Complexes lanthanides-HMPT.

Différents travaux ont été publiés sur les complexes de l'HMPT avec les éléments du groupe "4f". Les complexes analysés ont les formes suivantes :

<u>Anion</u>	<u>Forme du complexe</u>	<u>Référence</u>
$X = Cl$	$Ln (HMPT)_3 X_3$	(26)
$X = ClO_4$	$Ln (HMPT)_4 X_3$	(60)
	$Ln (HMPT)_6 X_3$	(61)
$X = NO_3$	$Ln (HMPT)_2 (NO_3)_3$	(62)
	$Ln (HMPT)_3 (NO_3)_3$	(56)
	$Ln (HMPT)_4 (NO_3)_3$	(56)

Plusieurs formes de complexes peuvent exister suivant le nombre de molécules d'HMPT entrant dans la sphère de coordination. PNEUMATICAKIS signale la formation de complexes de forme $(Ln (HMPT)_2 (NO_3)_2) (NO_3)$ à partir de solutions très concentrées, (62).

Dans un travail antérieur, nous avons synthétisé des complexes lanthanides - HMPT de forme $\text{Ln}(\text{HMPT})_3(\text{NO}_3)_3$ pour les éléments "4f" de $Z = 59$ à $Z = 63$ et de forme $\text{Ln}(\text{HMPT})_4(\text{NO}_3)_3$ pour les éléments "4f" de $Z = 64$ à $Z = 70$. Le nombre de molécules de HMPT liées à l'ion métallique central est variable. Ceci a déjà été observé dans le cas de complexes Ln-DMSO (DMSO = diméthylsulfoxyde) (68,69) et Ln-DMA (DMA = diméthylacétamide) (70).

Cependant, les groupements nitrates entrant dans la sphère de coordination peuvent être monodentés (63,65) ou bidentés (66,67). Pour les complexes lanthanides - DMSO cités précédemment, les deux modes de liaisons des groupements NO_3^- ont été mis en évidence (68).

Une étude infra-rouge (50) a montré que, dans les formes synthétisées $\text{Ln}(\text{HMPT})_3(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Ln}(\text{HMPT})_4(\text{NO}_3)_3$, les groupements NO_3^- étaient monodentés. D'autre part, les spectres des formes ML_4 montrent deux bandes d'absorption supplémentaires à 832 cm^{-1} et $1370\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques de l'ion nitrate (71). Il semble que, pour ce complexe, on puisse supposer la formule suivante :



et pour la forme ML_3 :



Seul serait modifié, le nombre de groupements nitrates entrant dans la sphère de coordination interne.

III. 1. 2 - Préparation des phases.

Elles sont préparées de la même façon que pour l'extraction du cobalt II. Deux séries d'extraction ont été effectuées :

- la première pour des concentrations en éléments "4f" en phase minérale égales à $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

- La deuxième série étant réalisée pour une concentration initiale $(\text{Ln})_i = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Dans le premier cas, les dosages sont effectués par complexométrie à l'E.D.T.A. plutôt que par spectrométrie d'absorption atomique.

Dans le second cas, la méthode employée est la spectrométrie γ .

Les conditions initiales sont les suivantes .

	phase minérale	Phase organique
	eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ 28,0 g 14,45 cm^3 à 160°C	OMD 25,0 g 25,9 cm^3 à 160°C
1° série	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ $0,7 \cdot 10^{-4}$ mole $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$	(HMPT) variable de 0 à $8 \cdot 10^{-2} \text{M}$
2° série	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$	(HMPT) variable de 0 à $6 \cdot 10^{-4} \text{M}$

III. 1. 3 - Résultats.

Une étude préalable nous a montré que l'équilibre d'extraction était atteint au bout de 15 minutes, temps que nous avons adopté pour la suite de nos expériences.

En employant la méthode graphique déjà utilisée pour le cobalt II et en traçant la courbe $\log_{10} D = f(\log_{10} (L)_{\text{libre}})$, nous obtenons pour la première série des droites de pente 1 (figure 7).

L'équilibre d'extraction s'écrit dans ces conditions :



Les ordonnées à l'origine de ces droites conduisent aux valeurs des constantes apparentes d'extraction de Pr, Nd, Gd, Er :

$$K'_{\text{Pr}} = 18 \pm 2 \quad K'_{\text{Nd}} = 20 \pm 3 \quad K'_{\text{Gd}} = 26 \pm 3 \quad K'_{\text{Er}} = 41 \pm 5$$

Pour la deuxième série d'extraction des lanthanides avec l'HMPT, les courbes (figures 8 et 9), $\log_{10} D = f(\log_{10} (L)_{\text{libre}})$ tracées pour Pr, Eu, Tm, Yb sont des droites de pente 2, donc correspondent à l'extraction d'un complexe de forme Ln L_2 suivant l'équilibre :



Cependant, pour les lanthanides "lourds" Tm et Yb, et pour des concentrations en HMPT inférieures à $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$, les courbes $\log_{10} D = f(\log_{10} (L)_{\text{libre}})$ sont des droites de pente 1 et correspondent à l'extraction d'un complexe Ln L (figure 10).

Les constantes K'_{Ln} calculées pour les complexes Ln L_2 sont :

$$\begin{aligned} K'_{\text{Pr}} &= (2,0 \pm 0,1) 10^4 & K'_{\text{Tm}} &= (4,6 \pm 0,2) 10^6 \\ K'_{\text{Eu}} &= (1,7 \pm 0,1) 10^5 & K'_{\text{Yb}} &= (2,0 \pm 0,1) 10^7 \end{aligned}$$

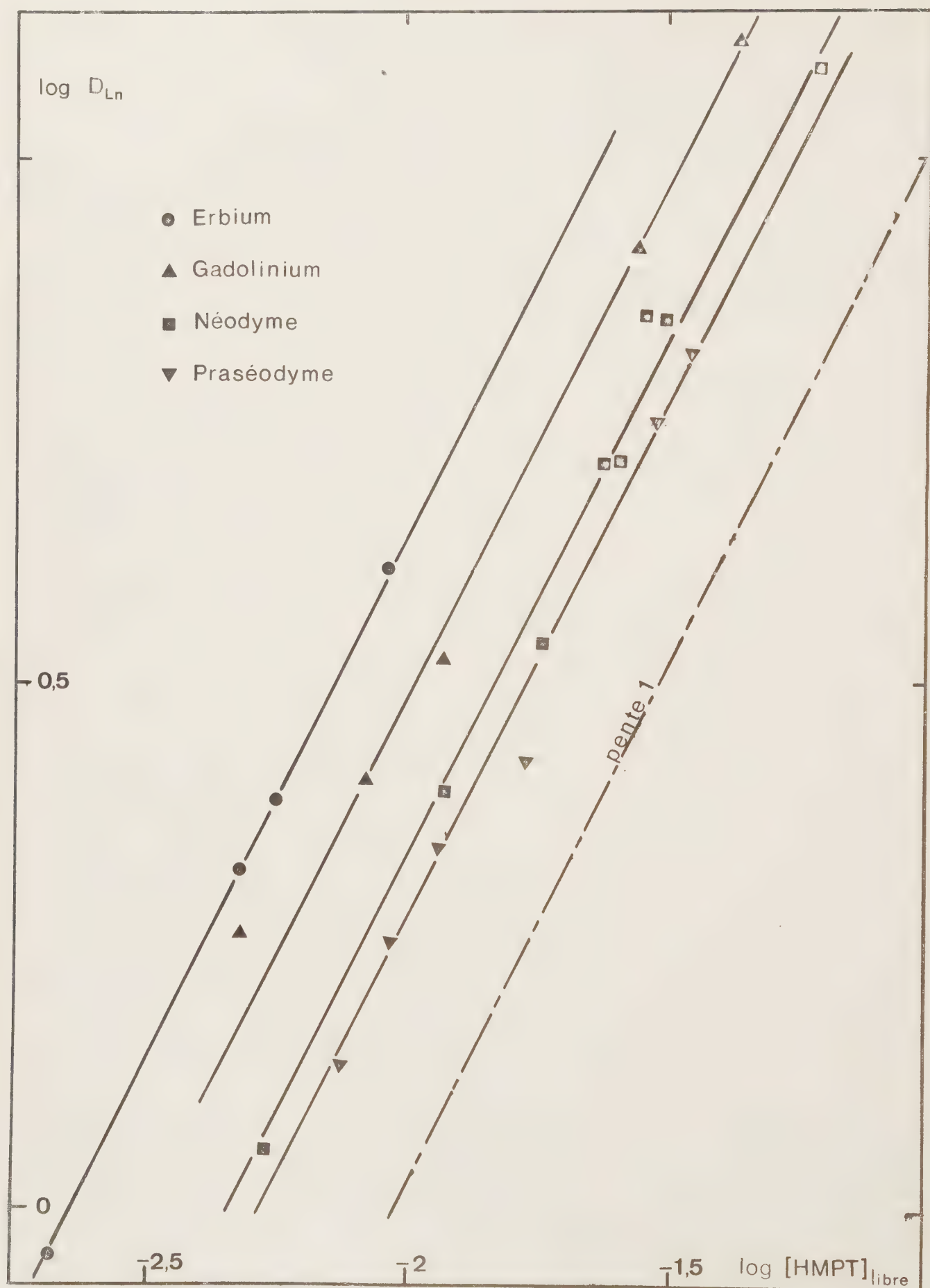


FIGURE 7 - Variation du coefficient de distribution des lanthanides en fonction de la concentration en HMPT libre en phase organique.
 $(Ln)_{initiale} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$



FIGURE 8 - Variation du coefficient de distribution de Pr et Eu en fonction de la concentration en HMPT libre en phase organique.

$(Ln)_{\text{initiale}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$

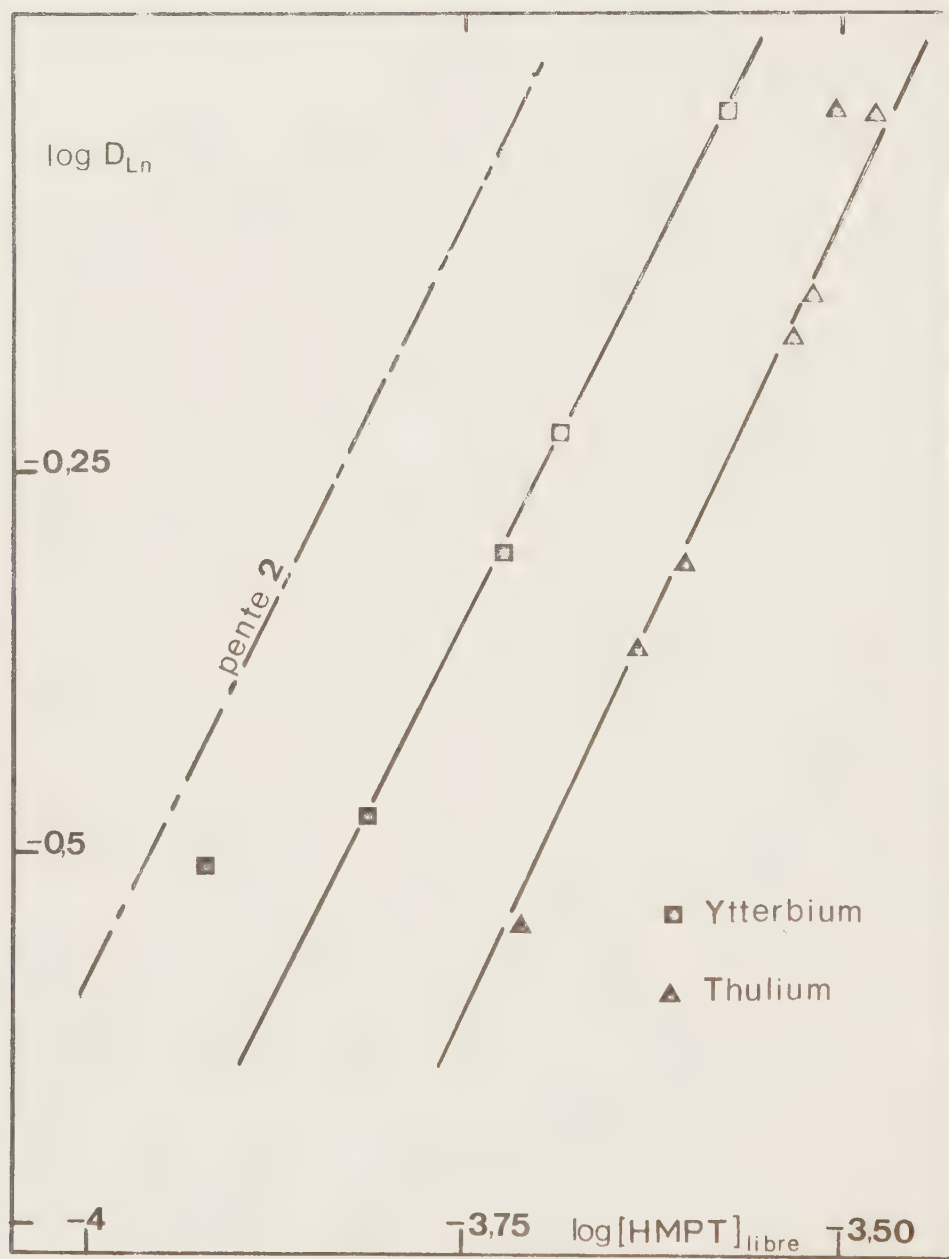


FIGURE 9 - Variation du coefficient de distribution de Yb et Tm en fonction de la concentration en HMPT libre en phase organique.
 $(Lr)_{initiale} = 2 \cdot 10^{-4} M.$ $(HMPT) > 3 \cdot 10^{-4} M.$

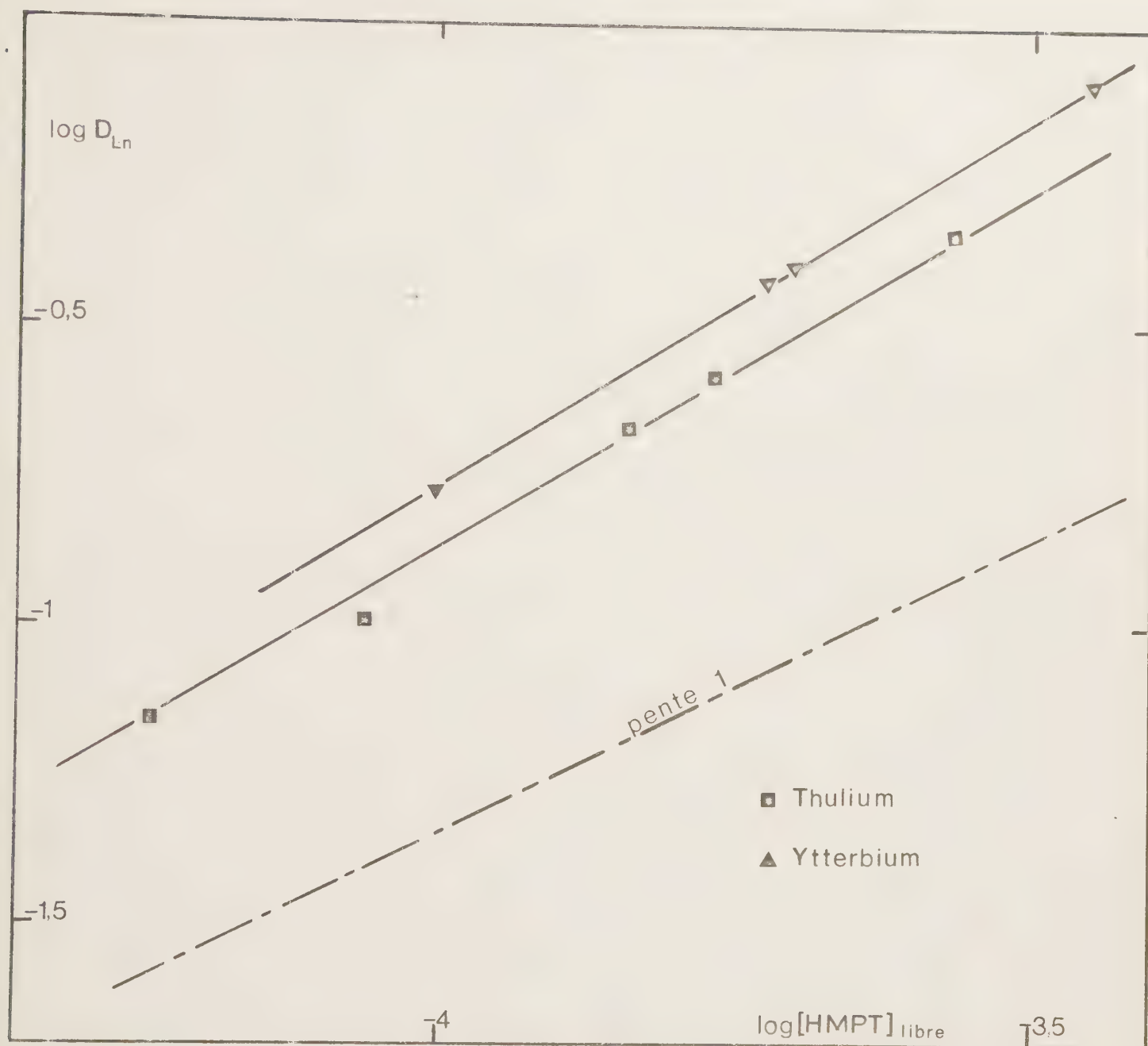


FIGURE 10 - Variation du coefficient de distribution de Tm et Yb en fonction de la concentration en HMPT libre en phase organique.

$(Ln)_{initiale} = 2 \cdot 10^{-4} M.$ $(HMPT) < 3 \cdot 10^{-4} M.$

III. 2 - ETUDE DE L'HBPT.

Cette étude a été entreprise dans le but de comparer les comportements des deux agents en extraction à partir de sels fondus et de noter une éventuelle influence de l'allongement des chaînes alcoyles fixées sur l'atome d'azote.

Nous avons effectué une série d'expériences avec les éléments Nd, Eu, Tb, Yb. Les conditions initiales sont résumées dans le tableau suivant :

Phase minérale	Phase organique
Li NO ₃ , KNO ₃ 25 g V _m = 12,88 cm ³ à 160°C Ln ³⁺ - 6.10 ⁻⁶ atome g soit 4,5 . 10 ⁻⁴ M	OMD 20,5 g V _o = 21,3 cm ³ à 160°C (HBPT) variable de 5 . 10 ⁻⁴ M à 10 ⁻² M

En portant sur un graphique les courbes $\log_{10} D = f(\log_{10} (L)_{\text{libre}})$, on obtient pour les quatre éléments étudiés des droites de pente 2 (figure 11). Les constantes d'équilibre d'extraction déterminées sont égales pour les seuls complexes ML_2 extraits à :

Ln	Nd	Eu	Tb	Yb
K' _{Ln}	(8,0 ± 0,4)10 ³	(1,5 ± 0,1)10 ⁴	(5 ± 0,2)10 ⁴	(2 ± 0,1)10 ⁷

III. 3 - DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS. COMPARAISON DES DEUX PHOSPHORAMIDES.

L'HMPT et l'HBPT se montrent de bons agents d'extraction des éléments de terres rares à partir de nitrates alcalins fondus. Par comparaison avec les autres composés étudiés jusqu'à présent au laboratoire, ils présentent des constantes d'extraction du même ordre de grandeur voire supérieures pour les éléments "4f" lourds.

Le tableau 4 résume les résultats obtenus pour l'extraction des lanthanides par des composés organophosphorés neutres à partir de nitrates fondus.

L'intérêt de l'HMPT, comme celui de l'HBPT, est de montrer une grande différence entre les constantes d'extraction des lanthanides "légers" et celles des lanthanides "lourds". Pour les complexes extraits $Ln L_2$, le rapport $\frac{K'_{Yb}}{K'_{Pr}}$ est égal à 10³ pour l'HMPT et $\frac{K'_{Yb}}{K'_{Pr}}$ est égal à 2,5 10³ pour l'HBPT.

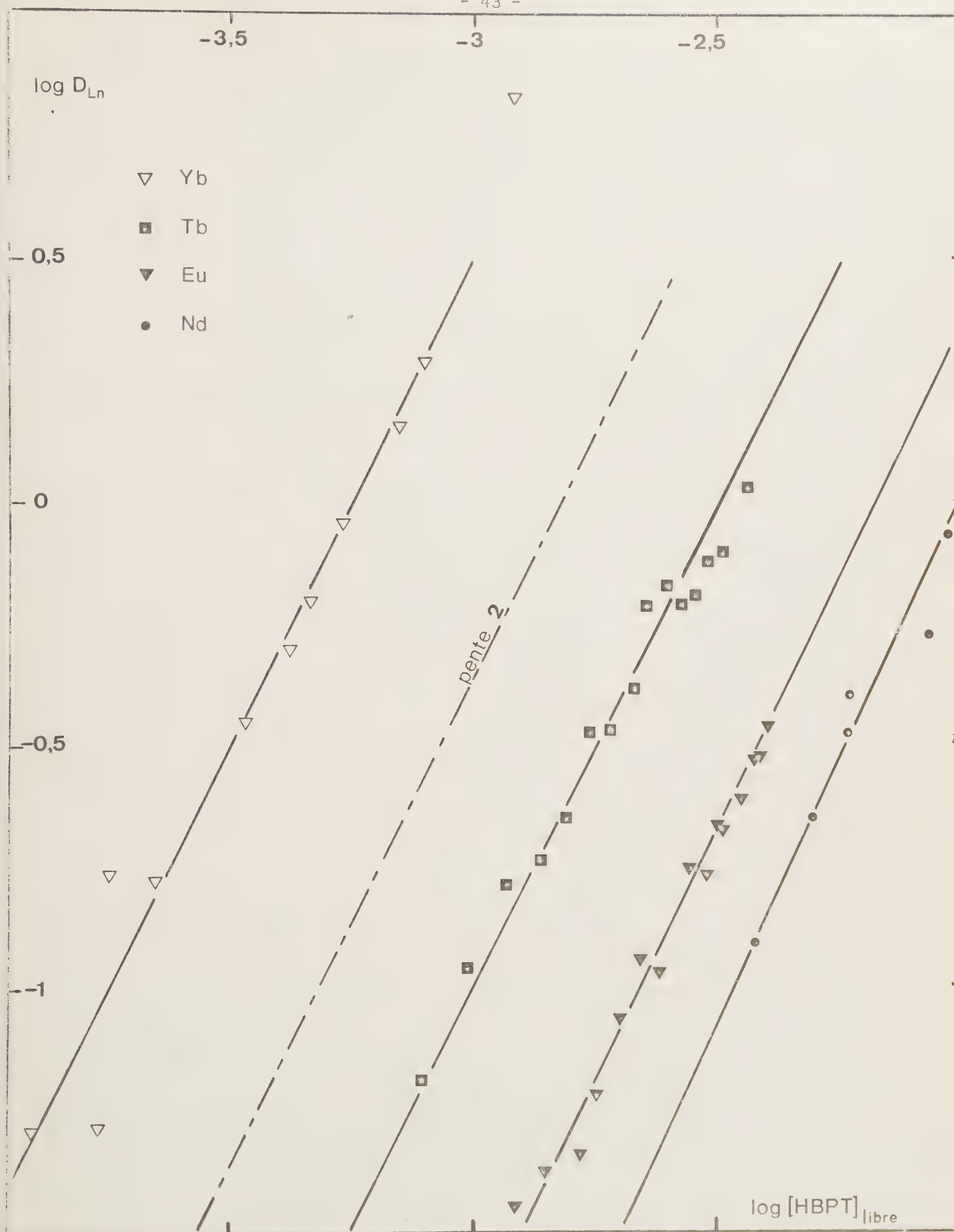


FIGURE 11 - Variation des coefficients de distribution de Nd, Eu, Tb, Yb en fonction de la concentration en HBPT libre en phase organique.

TABLEAU 4 - Constantes d'extraction d'éléments de terres rares par différents composés organophosphorés neutres à partir de nitrates alcalins fondus.

Forme du complexe extrait	Ln L	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Er	Tm	Yb
ML ₃	TPO				$2,2 \cdot 10^3$		$1 \cdot 10^4$		
ML ₃			$0,9 \cdot 10^4$		$0,7 \cdot 10^5$				
ML ₃	TPO				$2,2 \cdot 10^6$		$1,6 \cdot 10^6$		
ML ₃			$8 \cdot 10^9$		$2,3 \cdot 10^9$				
ML ₃	TUPO			$1,8 \cdot 10^6$	$5,3 \cdot 10^5$		$1 \cdot 10^6$		$1,1 \cdot 10^8$
ML ₃		$3,1 \cdot 10^7$	$4,8 \cdot 10^7$		$1,1 \cdot 10^8$				
ML ₂	HMPT	$2 \cdot 10^4$		$1,7 \cdot 10^5$				$4,6 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^7$
ML ₂	HBPT		$8 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$		$5 \cdot 10^4$			$2,0 \cdot 10^7$
ML ₂	2-DPO	$3,0 \cdot 10^4$		$3,2 \cdot 10^5$				$1,7 \cdot 10^6$	
ML ₂	3-DPO	$2,0 \cdot 10^4$		$4,0 \cdot 10^4$				$5,3 \cdot 10^5$	
ML ₂	4-DPO	$6,3 \cdot 10^4$		$3,7 \cdot 10^5$				$3,2 \cdot 10^6$	
ML ₂	6-DPO	$1,5 \cdot 10^4$		$1,1 \cdot 10^5$				$4,0 \cdot 10^5$	

L'HBPT montre une sélectivité encore plus marquée, entre éléments légers et éléments lourds, que l'HMPT. D'autre part, l'extraction de complexes de formes différentes suivant le domaine de concentrations en agent extractant est intéressant et nous allons voir dans le paragraphe suivant comment des séparations lanthanide "léger"-lanthanide "lourd" sont possibles grâce à cette propriété de l'HMPT.

Si l'on compare les deux phosphoramides en tant qu'agents extractants des éléments de terres rares, on constate que leurs propriétés sont sensiblement identiques.

Les constantes d'extraction K'_{Ln} augmentent avec le numéro atomique de l'élément "4f" c'est-à-dire avec la diminution du rayon ionique de l'ion Ln^{3+} ce qui semblerait indiquer, comme l'ont avancé certains auteurs, que les liaisons ion Ln^{3+} -agent complexant sont principalement de nature électrostatique (72).

Nous pouvons également remarquer que les complexes extraits ne sont pas les mêmes que ceux qui ont été synthétisés par nous-mêmes mais qu'ils ont la forme ML_2 décrite par certains auteurs (62) dans le cas de solutions concentrées en nitrate ce qui est le cas dans ce travail.

Pour conclure ce paragraphe, nous pouvons dire que les deux phosphoramides offrent des propriétés extractantes pratiquement identiques ce qui semblerait indiquer que la basicité du P-O dans les deux composés est sensiblement la même. Une étude chromatographique réalisée dans notre laboratoire et non publiée (73) est en accord avec cette hypothèse.

III. 4 - SEPARATIONS D'ELEMENTS DE TERRES RARES AU MOYEN DE PHOSPHORAMIDES.

Etant donné le comportement semblable que nous avons enregistré pour nos composés organophosphorés, ces séparations ont été étudiées avec un seul composé : l'HMPT. Nous nous sommes limitée à des mélanges Praséodyme-Ytterbium et Europium. Ytterbium entre un lanthanide "léger"-lanthanide "lourd" et lanthanide "lourd"-lanthanide "moyen".

III. 4. 1 - Préparation des phases.

Elles sont préparées de la même façon que dans les études de distribution simple. L'HMPT est ajouté à l'OMD sous forme de solution $2 \cdot 10^{-3} M$ dans l'acétone puis la phase organique est portée à $160^\circ C$.

Les conditions initiales sont les suivantes :

Phase minérale	Phase organique
28,00 g d'eutectique $LiNO_3 - KNO_3$	25,00 g d'OMD
$(Ln)_{initiale} = 2 \cdot 10^{-4} M$	(HMPT) variable de 0 à $6 \cdot 10^{-4} M$

Hormis le praséodyme, Pr 142, de période courte (19 h), les radioisotopes utilisés ne nous ont pas causé de difficultés opératoires majeures. Dans le cas de la séparation Pr-Yb, les dosages des deux espèces sont aisés. Le seul pic γ de Pr 142 a une énergie de 1,57 MeV; par contre Yb ne possède aucun pic γ d'énergie supérieure à 0,396 MeV. Comme d'autre part, Pr 142 a une période beaucoup plus

courte que celle de Yb 169, il sera dosé seul dans les deux phases immédiatement après extraction. Pour déterminer la distribution de Yb, les phases seront stockées pendant une semaine pour que l'erreur de dosage due au Compton de Pr 142 soit négligeable.

La séparation Yb-Eu demande un étalonnage plus précis car les périodes des deux radioéléments sont importantes. Les dosages obtenus sont satisfaisants. En effet, les distributions simultanées d'euporium et d'ytterbium évaluées expérimentalement sont en parfait accord avec les constantes d'extraction déterminées par simple distribution.

III. 4. 2 - Résultats - Discussion.

Ils sont regroupés sur les figures 12 et 13. La séparation de l'ytterbium du mélange Yb-Pr est complète. Pr n'est absolument pas extrait alors que Yb l'est en quantités notables. La séparation euporium-ytterbium n'est possible que dans certaines conditions de concentrations : celles pour lesquelles existent les complexes ML ou ML_2 .

Du point de vue sélectivité, l'HMPT se révèle donc être un agent très intéressant. Il permet des séparations complètes lanthanide "lourd"-lanthanide "léger" et même lanthanide "lourd"-lanthanide "moyen" dans certaines conditions. Cet agent est beaucoup plus sélectif que d'autres composés organophosphorés neutres qui ne permettent en général qu'un enrichissement de la phase organique en un des deux éléments "4f", malgré des différences importantes entre les constantes d'extraction des lanthanides (3, 14, 74).

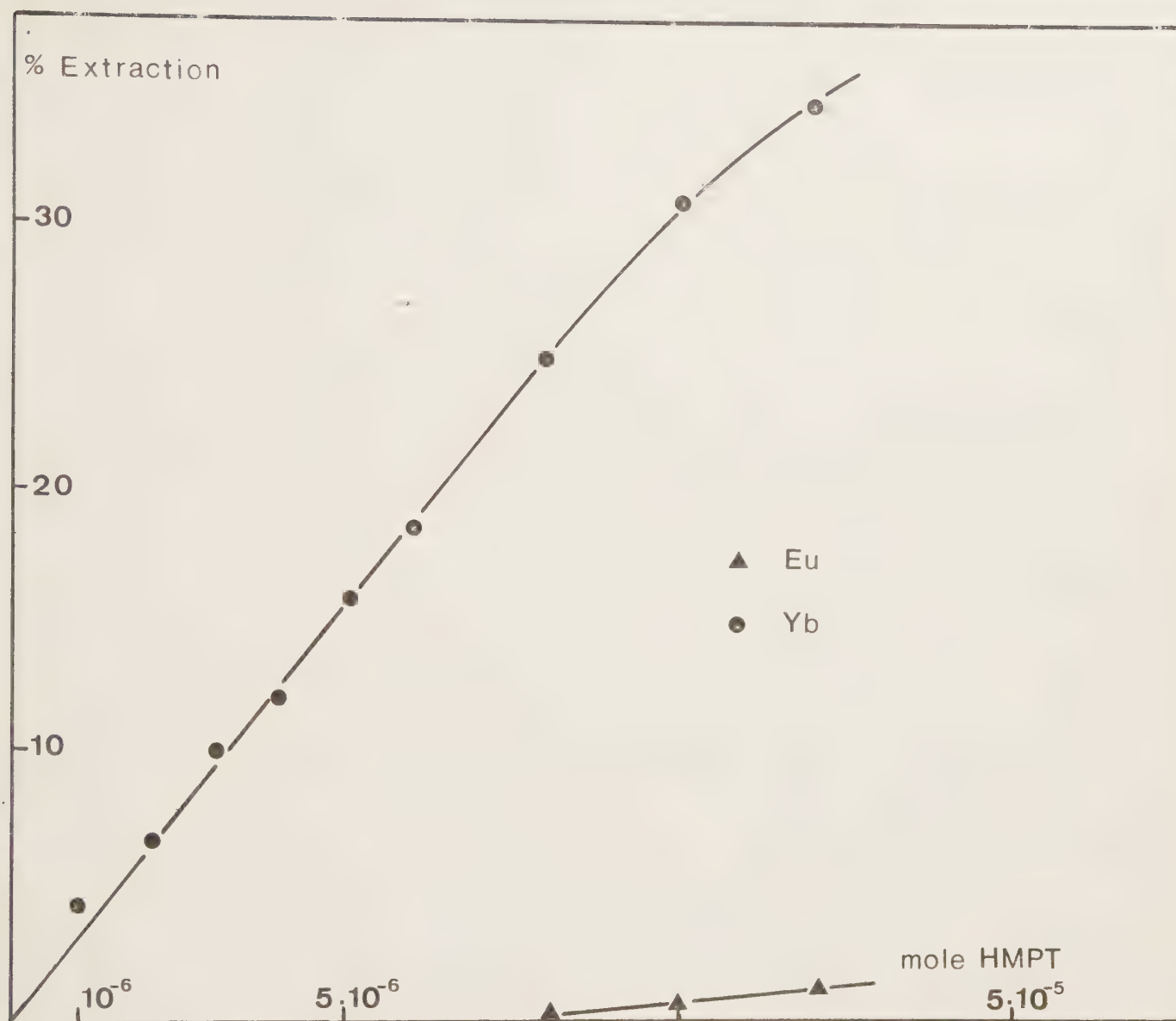


FIGURE 12 - Séparation Europium - Ytterbium.

La figure 12 illustre l'extraction en phase organique de l'euporium et de l'ytterbium à partir d'un mélange des deux éléments. La séparation est complète pour une concentration en HMPT en phase organique inférieure à $3 \cdot 10^{-4}$ M. Au-delà, l'euporium est extrait avec l'ytterbium. Les conditions expérimentales sont indiquées dans le tableau précédent.

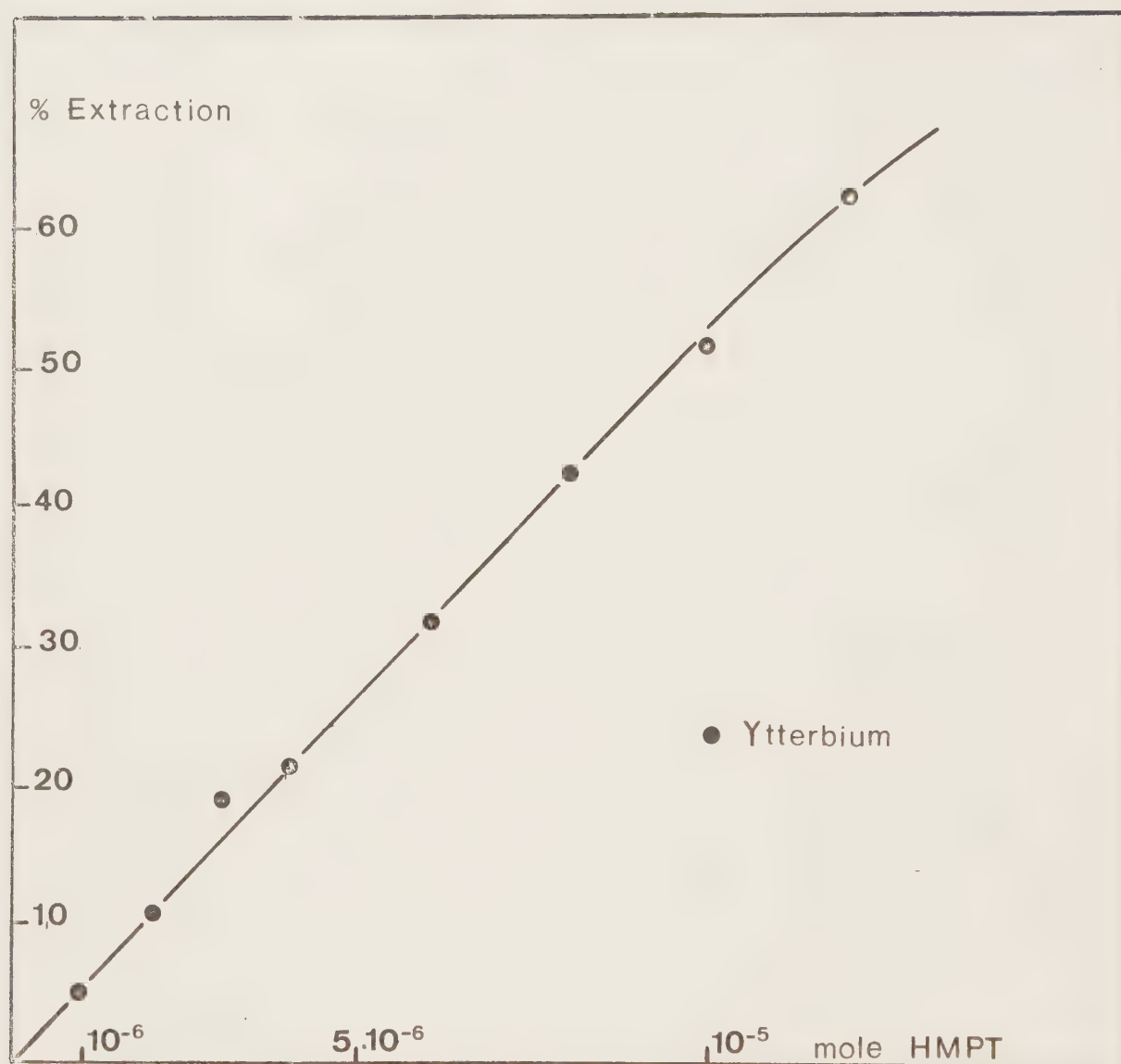


FIGURE 13 - Séparation Praséodyme - Ytterbium.

Le praséodyme n'est pas du tout extrait dans les conditions expérimentales déjà écrites. La courbe ci-dessus représente l'extraction de l'ytterbium en phase organique à partir d'un mélange ytterbium-praséodyme, pour des concentrations initiales identiques des deux éléments en phase minérale.

C H A P I T R E I V

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Les premiers travaux concernant l'influence de la température sur les phénomènes de partage ont été effectués par ZANGEN (75) d'une part et J. GAL, S. HENDEZ et J.W. IRVINE d'autre part (76) qui ont ainsi pu déterminer les enthalpies standards de quelques extractions.

Nous présentons ici une étude du rôle de la température dans les extractions à partir de nitrates alcalins fondus à l'aide de l'HMPT comme agent d'extraction. Nous nous limiterons au cas de l'extraction du cobalt II et nous nous proposons de déterminer l'enthalpie standard de la réaction d'extraction.

IV. 1 - DETERMINATION DE L'ENTHALPIE ET DE L'ENTROPIE STANDARDS D'UNE EXTRACTION.

La variation d'enthalpie libre standard ΔG° est reliée aux variations d'enthalpie standard ΔH° et d'entropie standard ΔS° d'un système suivant la relation :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (1)$$

Pour une réaction chimique effectuée à la température T, la constante d'équilibre K est reliée à la variation d'enthalpie libre standard selon l'équation ci-dessous :

$$\Delta G^\circ = -RT \log K \quad (2)$$

et la constante d'équilibre K peut alors s'exprimer à partir des relations (1) et (2) :

$$\log K = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3)$$

Dans le cas où ΔH° et ΔS° sont indépendants de la température, $\log K$ est une fonction linéaire de $\frac{1}{T}$, l'inverse de la température. Nous pouvons considérer que ces conditions sont réalisées lorsque les capacités calorifiques des réactifs et des produits sont constantes dans l'intervalle de température considéré.

Dans ce cas qui, on le verra, correspond au nôtre, la relation (3) montre qu'en déterminant $\log K$ à différentes températures et en traçant la courbe $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$, la pente de la droite obtenue est égale à $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$ et permet d'atteindre l'enthalpie standard de la réaction d'extraction. Nous pouvons également en déduire par extrapolation ou par calcul la valeur de ΔS° .

IV. 2 - REALISATION DES EXTRACTIONS. RESULTATS.

Les phases minérale et organique sont préparées de la façon suivante :

Phase minérale	Phase organique
eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ 25,00 g	OMD 20,4 g
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,460 mg	(HMPT) variable
soit $1,2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ à 160°C	de 10^{-5} à $2 \cdot 10^{-4}$ mole
	à 160°C

Les expériences d'extraction sont réalisées suivant la technique utilisée jusqu'à présent. Les densités de l'OMD et de l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ sont variables avec la température. Aux températures auxquelles nous avons travaillé, elles ont les valeurs suivantes :

t° de travail	Densité de l'OMD	Densité de l'eutectique
145°C	0,975	1,95
160°C	0,965	1,94
180°C	0,946	1,93
200°C	0,931	1,91

Les courbes illustrant la distribution du cobalt II en fonction de la concentration en HMPT libre en phase organique sont représentées sur les figures 14, 15

En émettant la même hypothèse qu'au chapitre II et supposant que l'équilibre d'extraction peut se représenter par :



Les courbes obtenues pour les fonctions $\log_{10} D = f(\log_{10} (\text{HMPT})_{\text{libre}})$ sont toutes des droites de pente 2 ce qui confirme l'existence d'un seul complexe Co L_2 dans le domaine de température exploré. Les valeurs des constantes K'_{Co} déterminées à partir de ces courbes sont :

Température °C	K'_{Co}
145	$4,5 \cdot 10^3$
160	$2,8 \cdot 10^3$
180	$1,3 \cdot 10^3$
200	$7,8 \cdot 10^2$

La constante K'_{Co} décroît donc lorsque la température augmente ce qui laisse supposer une valeur négative pour l'enthalpie standard de la réaction d'extraction.

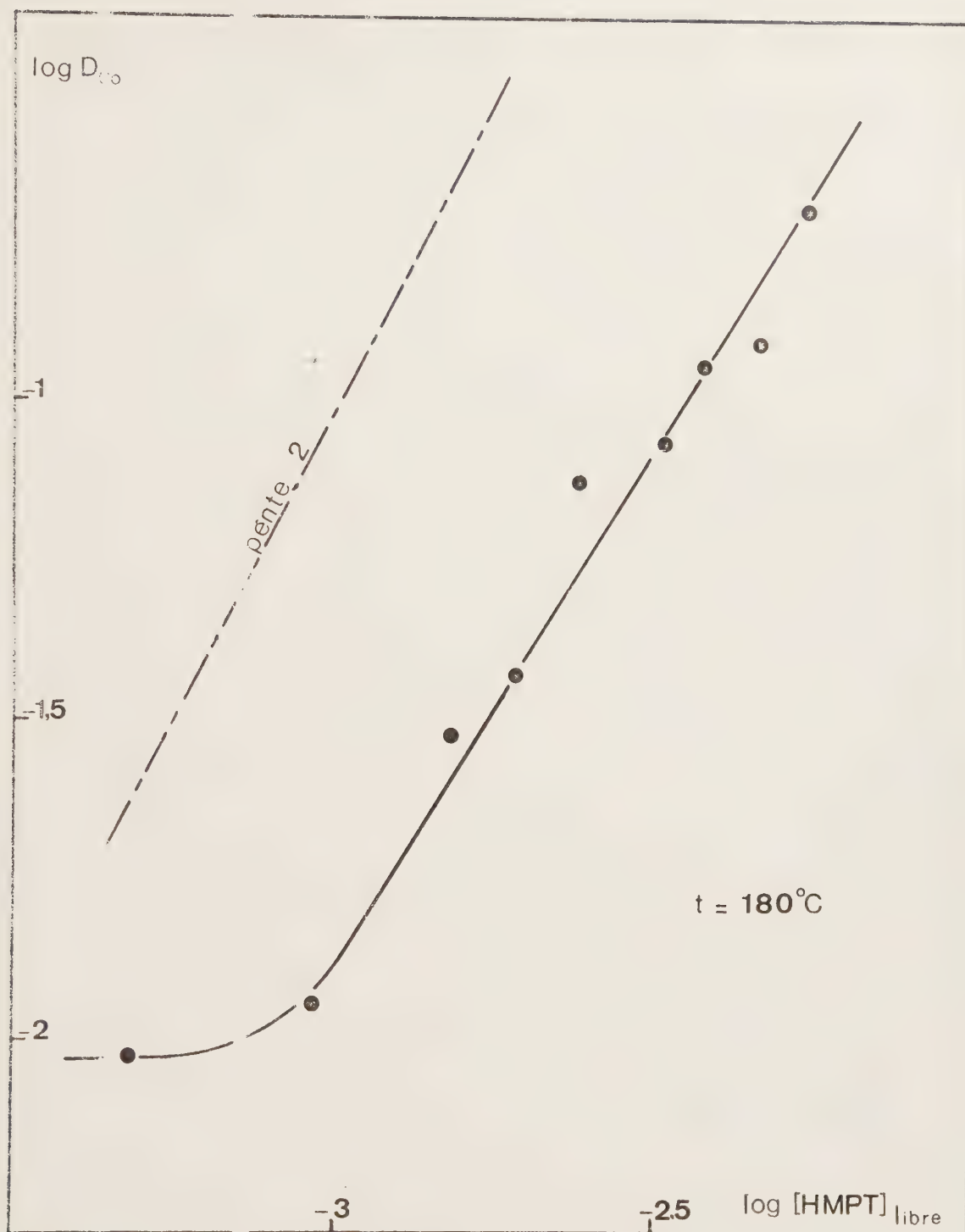


FIGURE 14 - Variation du coefficient de distribution du cobalt II en fonction de la concentration en HMPT libre à $180^{\circ}C$.

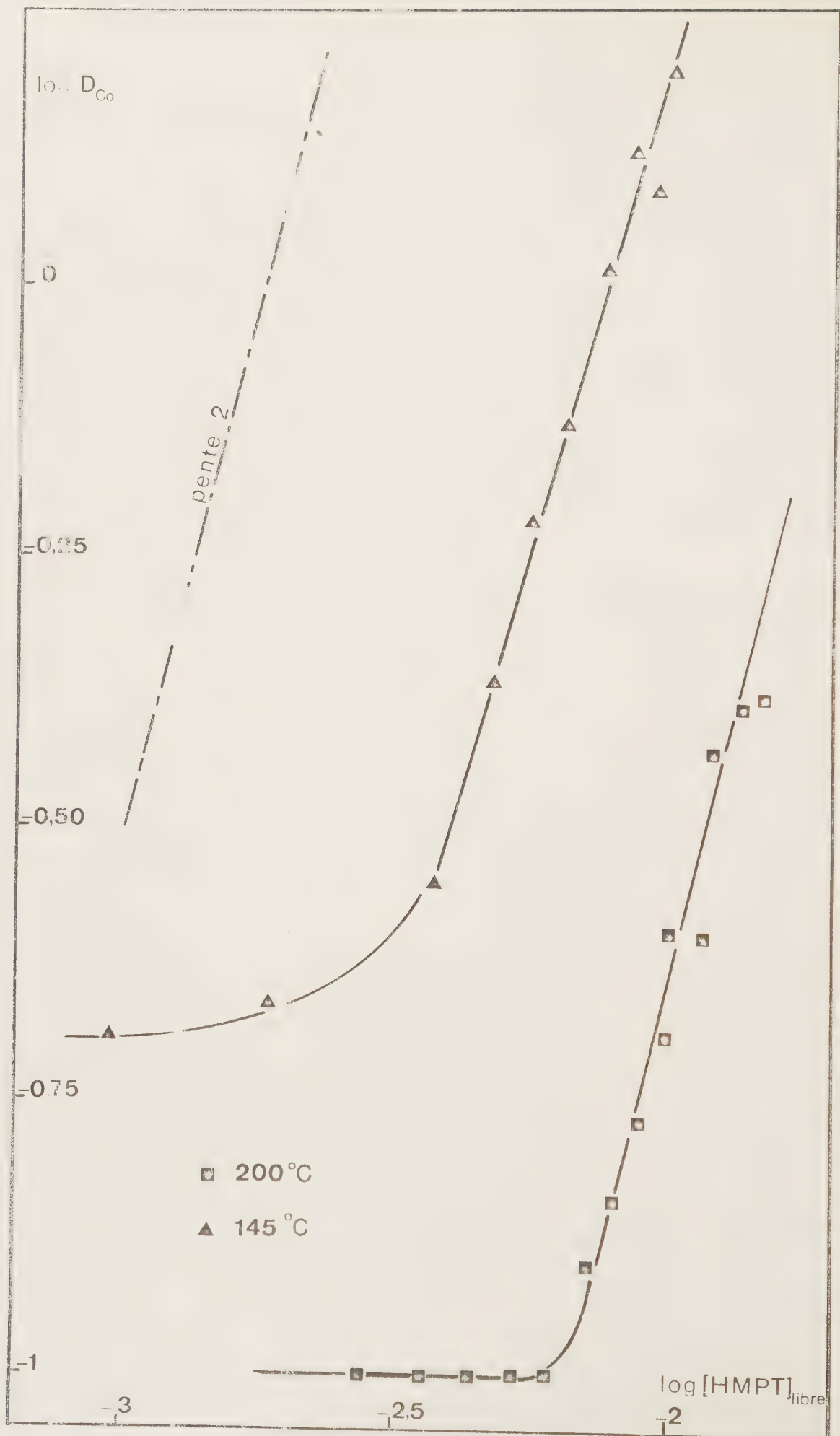


Fig. 15 - Variation du coefficient de distribution du cobalt II en fonction de la concentration en HMPT libre à 145°C et à 200°C.

IV. 3 - DETERMINATION DE L'ENTHALPIE ET DE L'ENTROPIE STANDARDS DE LA REACTION D'EXTRACTION DU Co II PAR L'HMPT.

La figure 16 montre que la courbe $\log_{10} K = f(\frac{1}{T})$ est une droite. La pente va donc nous permettre de calculer l'enthalpie standard de la réaction d'extraction du cobalt II par l'HMPT. En effet, nous avons :

$$- \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot 2,303} = 2,719 \cdot 10^3$$

soit :

$$\Delta H^\circ = -12,5 \pm 1 \text{ Kcal/mole}$$

Pour chaque température nous pouvons également calculer l'enthalpie libre standard de la réaction d'extraction ΔS° d'après la relation :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Le tableau suivant donne les calculs de ΔG° effectués pour chaque température.

t°C	t _{absolu}	1/T	log ₁₀ K	$\Delta G^\circ = -RT \ln K$	ΔS°
145°C	418	$2,39 \cdot 10^{-3}$	3,65	- 7,02	12,9
160°C	433	$2,31 \cdot 10^{-3}$	3,45	- 6,88	13
180°C	453	$2,2 \cdot 10^{-3}$	3,12	- 6,50	13,2
200°C	473	$2,11 \cdot 10^{-3}$	2,89	- 6,19	13,3

La valeur moyenne des entropies standards ΔS° peut être calculée à partir de la relation :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

La valeur de l'entropie ΔS° ainsi déterminée par le calcul est :

$$\Delta S^\circ = - 1 \pm 1 \text{ cal/mole/}^\circ\text{C}$$

IV. 4 - DISCUSSION.

Nous constatons que la constante d'extraction du cobalt par l'HMPT diminue lorsque la température augmente. Cette variation avait déjà été observée dans une étude d'extraction par la TPPO et la TPAO (75). Dans le cas de l'HMPT, la constante K'_{Co} est divisée par un facteur de 5,7 pour une augmentation de température de 55°C, ce qui semblerait rapprocher le comportement de cet agent de celui de la TPPO.

L'explication de ces phénomènes en milieu fondu est délicate car les interactions des ions ou molécules sont mal connues dans de tels milieux.

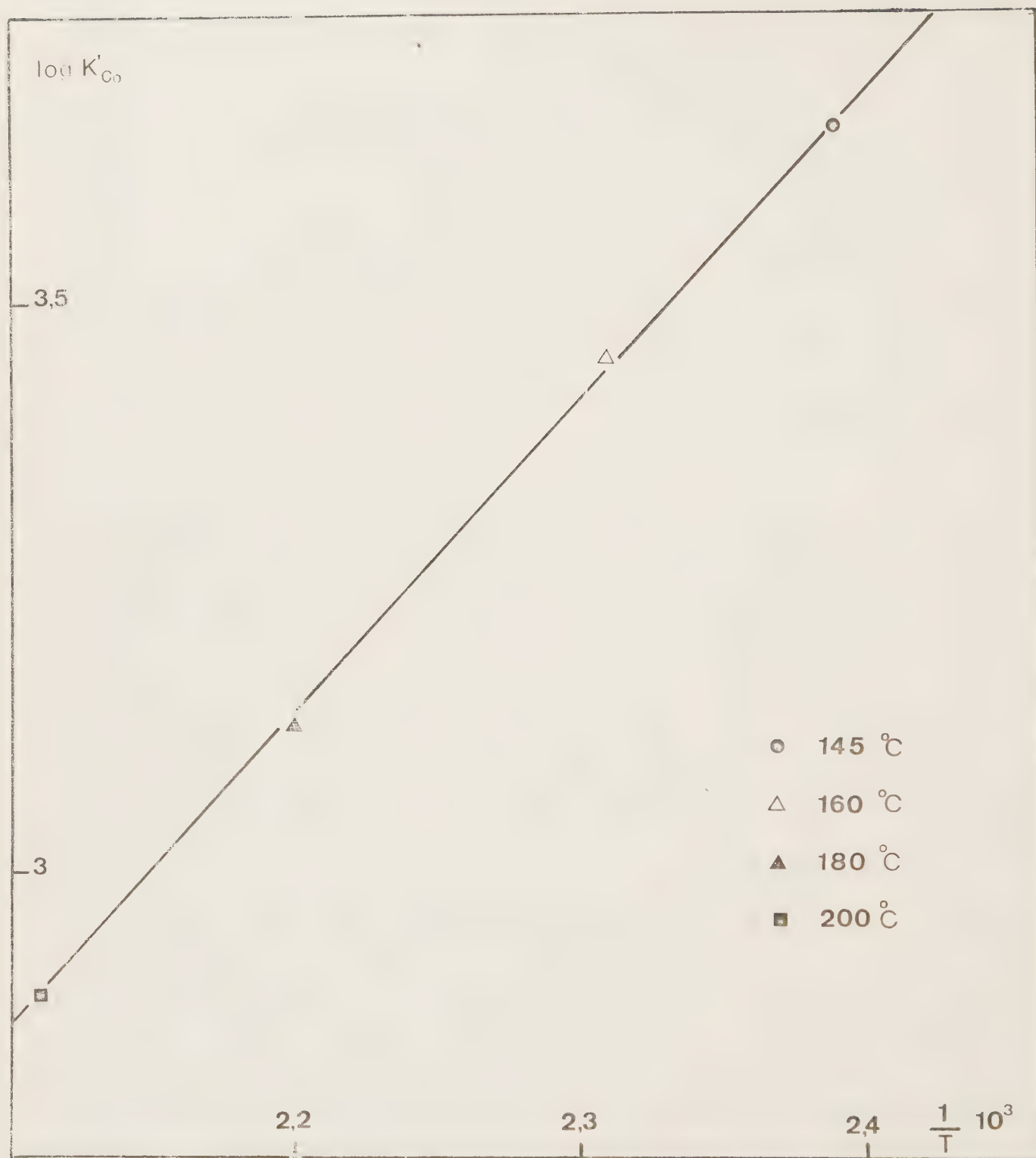


FIGURE 16 - Variation de la constante apparente d'extraction du cobalt II par l'HMT en fonction de $\frac{1}{T}$.

Toutefois la valeur de ΔS° négative semble correcte. Les milieux fondus étant des milieux parfaitement ionisés, les extractions s'y comportent de façon beaucoup plus idéale (thermodynamiquement) que les extractions à partir de phases aqueuses; les phénomènes de solvatation y sont beaucoup moins importants que dans l'eau.

Deuxième Partie

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE A PARTIR DE PHASES AQUEUSES

GENERALITE 3

Nous avons montré, dans une première partie, que les phosphoramides sont de bons agents d'extraction des éléments de terres rares à partir de milieux de sels fondus. De plus, ils présentent une sélectivité plus marquée que les autres organophosphorés neutres pour ces éléments. Il semblait dès lors intéressant de transposer cette étude à partir de milieux fondus à une étude d'extraction à partir de solutions aqueuses.

La solubilité importante de l'HMPT dans l'eau étant un inconvénient pour cette transposition, nous avons entrepris cette étude avec l'HBPT, composé insoluble dans l'eau grâce à des groupements alcoyles plus lourds. De plus, l'HBPT a montré, dans la première partie de ce travail, un comportement identique à celui de l'HMPT en tant qu'agent d'extraction à partir de milieux de sels fondus.

Depuis le TBP, de nombreux organo-phosphorés neutres ont été étudiés dans l'extraction liquide-liquide de cations métalliques. Dans le cas particulier du TBP, on peut résumer les principaux équilibres d'extraction de nitrates métalliques par les réactions suivantes :



- a et o désignant respectivement les formes présentes en phases aqueuse et organique .

Nous voyons que les lanthanides sont extraits par le TBP suivant l'équilibre (4). Le complexe extrait est anhydre pour des faibles concentrations en TBP (76); pour les plus fortes concentrations, les formes extraites sont mal définies (77-78).

D'autres travaux intéressants ont été publiés sur l'extraction de nitrates métalliques par les oxydes d'alcoylphosphine : WHITE et ROSS (31,32) font un bilan de l'extraction des ions métalliques par la TOPO; ils donnent pour les lanthanides des coefficients de distribution de 1 à 10^{-1} pour les éléments "légers" et de

10^{-1} à 10^{-2} pour les "lourds" (Tm - Lu). Cependant, MANNING (34) trouve un coefficient de partage de 10 pour l'euporium avec une solution de TOPO 10^{-1} M dans le kérosène et HNO_3 0,316 N.

De toutes ces études d'extraction liquide-liquide à l'aide d'organo-phosphorés neutres, il ressort que le solvant organique joue un rôle important qui peut être considéré comme double :

- le solvant organique peut tout d'abord influencer directement sur les distributions par extraction d'eau, d'acide, de cations métalliques.

- Il peut agir indirectement en modifiant les propriétés des agents d'extraction et en modifiant ainsi les équilibres de distribution.

Ces phénomènes impliquent donc une étude préalable approfondie du système d'extraction choisi.

Le premier chapitre de cette seconde partie sera consacré aux techniques expérimentales utilisées spécifiquement pour ces milieux. L'étude du système d'extraction choisi et le comportement de l'HBPT dans ce système feront l'objet d'un deuxième chapitre. Enfin le troisième chapitre regroupera les résultats concernant l'extraction de divers lanthanides par l'HBPT.

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous ne reviendrons pas dans ce chapitre sur des techniques qui ont déjà été détaillées dans la première partie de ce travail, nous décrirons les méthodes que nous avons utilisées spécifiquement pour les extractions liquide-liquide à partir de phases aqueuses.

I. 1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET SYSTEME D'EXTRACTION.

Les études de partage sont réalisées à 25°C : la régulation de température est assurée par un bain liquide thermostaté à 25°C $\pm$ 0,5°C. Dans ce bain, un plateau porte-tubes tourne autour d'un axe horizontal de façon à assurer une agitation énergétique. Dans ce plateau porte-tubes viennent se loger des tubes SOVIREL d'une contenance de 45 cm³ à fermeture étanche.

Les compositions des phases aqueuse et organique sont les suivantes :

- 10 cm³ de phase aqueuse dont la force ionique est maintenue constante par une solution de nitrate de sodium 2M. Le pH est fixé à l'aide d'acide nitrique.

- 10 cm³ de phase organique : c'est une solution de HBPT dans le toluène. Des essais préliminaires avec le benzène ont révélé une faible solubilité de l'agent d'extraction dans ce solvant. Par contre, sa solubilité est totale dans le toluène. Les concentrations désirées des solutions de HBPT dans le toluène sont obtenues par pesée du composé et dilution.

Les temps d'extraction ont été fixés à trois heures, temps nettement suffisant pour que l'équilibre d'extraction soit atteint.

Pour les dosages, les prélèvements de chacune des deux phases sont de 5 cm³. Ils sont effectués par pipetage. La difficulté consiste lors du prélèvement de la phase aqueuse à ne pas prélever de toluène, lorsque la pipette traverse la phase organique. Pour cela, il suffit de refouler l'air de la pipette à l'aide d'une propipette tant que la phase aqueuse n'est pas atteinte.

I. 2 - LES DOSAGES.

Les dosages spécifiques à cette étude sont ceux de l'eau en phase organique et de l'acide nitrique dans les deux phases. L'HBPT est insoluble dans l'eau. Nous avons cependant vérifié cette propriété en présence de la phase aqueuse 2 M en NaNO₃ d'une part, et d'autre part en présence de phases aqueuses (force ionique constante) de concentrations en HNO₃ variables. Les résultats ne montrent aucune variation de la concentration en HBPT en phase organique même en présence de solutions acides jusqu'à des concentrations 1 M en HNO₃.

L'I BPT a été dosé de la même façon que dans la première partie, selon la méthode de WIMER (78), par potentiométrie dans l'anhydride acétique.

I.2.1 - Dosage de l'eau.

La méthode de KARL-FISHER a été utilisée pour les dosages d'eau en phase organique.

I.2.1.1. - Principe du dosage.

Le principe de la méthode est simple et peut se résumer par la réaction suivante :



réaction qui se traduit par une disparition d'iode donc un changement de coloration au point équivalent. Le dosage est soit direct, soit en retour avec un excès de la solution de $SO_2 + I_2$, excès titré par une solution de méthanol-eau.

De nombreuses modifications ont été apportées à ce dosage qui offre peu de précision. La détection du point d'équivalence au moyen de méthodes électriques se pratique maintenant couramment. L'utilisation d'une méthode coulométrique pour produire l'iode nécessaire à la réaction permet d'éviter l'erreur due à l'instabilité du réactif et celle résultant comme dans tout dosage volumétrique de l'utilisation éventuelle de faibles volumes de titrant. Par coulométrie, il est possible de préparer, dans le réactif, des quantités d'iode connues avec une bonne précision; d'autre part, la lecture d'un volume est supprimée ainsi que l'étalonnage des solutions.

La vitesse de réaction très lente est un inconvénient que l'on peut supprimer par addition de produits (le plus souvent des amines : pyridine, N-éthyl-pipéridine) qui neutralisent l'acidité apparue et déplacent l'équilibre en faveur de la consommation de l'eau et de l'iode.

Nous avons remplacé le méthanol par le formamide comme solvant (79) moins acide. La réaction complète de dosage est alors la suivante :



Le réactif utilisé a finalement été préparé avec la composition suivante qui est celle préconisée par J. BIZOT (80) : (pour 1 litre de réactif)

- 200 ml , solution à 25 g/l d'iodure de potassium dans le formamide,
- 200 ml , solution à 150 g/l d'anhydride sulfureux dans la pyridine,
- 500 ml , pyridine.

I.2.1.2 - Méthode de détection.

Nous avons employé deux méthodes pour la détection du point équivalent : une méthode coulométrique classique et une méthode potentiométrique nécessitant un appareillage plus élaboré. Dans ce dernier cas, les différentes étapes du dosage peuvent se résumer comme suit :

- introduction du réactif dans la cellule de dosage. Le réactif doit être amené à l'équilibre de la réaction.

- Introduction de l'échantillon à analyser, l'équilibre est rompu et on a une variation brutale de l'indication potentiométrique.

- Par électrolyse à courant constant, on produit de l'iode "in situ" jusqu'à ce que toute l'eau de l'échantillon ait été consommée et le système de détection revient à la position d'équilibre. On mesure alors le temps d'électrolyse nécessaire pour cette opération.

- L'application de la loi fondamentale de l'électrolyse permet de calculer la quantité d'eau présente dans l'échantillon.

Dans le cas de la méthode potentiométrique, nous avons utilisé le montage électrique comprenant un générateur coulométrique à intensité constante avec chronomètre incorporé (TACUSSEL type CEAMD) et un Titravit Prolabo réalisant la polarisation des électrodes et une mesure potentiométrique différentielle.

Un réglage préliminaire consiste à fixer la position d'équilibre (correspondant au point de virage) pour laquelle il ne se produit pas d'électrolyse. Tout déséquilibre créé par l'introduction d'eau dans la cellule se traduit par la fermeture du circuit d'électrolyse et le déclenchement du chronomètre. Le retour à l'équilibre se fait par les processus inverses.

I.2.1.3 - Calcul de la teneur en eau de l'échantillon.

Le volume de la prise d'essai a été pour la plupart des dosages de 0,1 ou 0,2 cm³ prélevés avec une seringue. L'intensité d'électrolyse est de 10 mA.

La teneur en eau de l'échantillon est calculée à partir de la relation :

$$T = \frac{1}{96500} \cdot 9 i \cdot 10^{-3} \cdot t \cdot \frac{10^2}{V}$$

t = temps d'électrolyse

V = volume de la prise d'essai

i = intensité d'électrolyse

T = teneur en eau de l'échantillon.

I. 2. 2 - Dosage de l'acide nitrique et des lanthanides.

L'acide nitrique a été dosé dans les phases aqueuse et organique par potentiométrie. Dans le cas du dosage de HNO_3 dans le toluène, 5 cm^3 de la phase organique sont prélevés et dissous dans 25 cm^3 d'alcool éthylique (81). L'acide nitrique est titré par une solution aqueuse de soude.

Les éléments de terres rares ont été dosés par spectrométrie γ , les prélèvements de chacune des deux phases sont de 5 cm^3 . Pour les phases organiques, il est nécessaire que les comptages soient faits rapidement après ce prélèvement afin d'éviter une évaporation du toluène.

C H A P I T R E I I

*EXTRACTION DE L'EAU ET DE L'ACIDE NITRIQUE
PAR L'HBPT EN SOLUTION DANS LE TOLUENE*

Avant toute étude de distribution de nitrates métalliques, il est nécessaire de vérifier le comportement de l'agent d'extraction dans le système utilisé eau- HNO_3 -toluène. En effet, l'extraction d'eau ou d'acide nitrique peut modifier les distributions des éléments de terres rares en modifiant la concentration en agent extractant libre et aussi, dans le cas de l'extraction de HNO_3 , les activités des espèces en phase organique.

Pour envisager une étude quantitative des phénomènes d'extraction, il est indispensable de maintenir une force ionique constante en phase aqueuse; c'est pourquoi toutes nos extractions ont été menées entre une phase organique de toluène et une phase aqueuse 2 M en NaNO_3 .

Les nitrates alcalins ont un rôle d'agent relargant; ils ont en outre l'avantage de ne pas neutraliser les groupements actifs des composés organophosphorés présents en phase organique.

II. 1 - EXTRACTION DE L'EAU PAR L'HBPT.

Avant tout, nous avons voulu vérifier la valeur de la concentration correspondant à la saturation en eau du toluène ce qui nous a permis de tester notre application de la méthode de dosage Karl-Fischer.

II. 1. 1 - Saturation en eau du toluène.

Des volumes égaux de toluène et d'eau (10 cm^3) sont équilibrés à 25°C pendant des temps variant de 15 minutes à 90 minutes. Après une heure d'agitation, les teneurs en eau en phase organique sont constantes.

Les volumes des prises d'essais de phases organiques sont de 0,1 ml et l'intensité d'électrolyse est fixée à 3 mA de façon à obtenir un temps suffisant pour les mesures.

Nous obtenons par cette méthode pour la solubilité de l'eau dans le toluène la valeur de 0,020 M/l à 25°C . Cette valeur est à rapprocher de celles signalées dans la littérature mais qui se répartissent entre 0,017 M/l et 0,026 M/l (36, 82-4).

La teneur en eau du toluène a également été vérifiée en fonction de l'acidité de la phase aqueuse jusqu'à des concentrations en HNO_3 de 1M c'est-à-dire dépassant notablement les valeurs utilisées par la suite. Aucune variation de la teneur en eau n'est notée dans ces conditions.

II. 1. 2 - Distribution de l'eau.

Le partage de l'eau entre la phase aqueuse 2 M en NaNO_3 et des solutions de HBPT dans le toluène est représenté sur la figure 17.

Les mesures ont été faites par agitation durant trois heures de 10 cm^3 de solution aqueuse 2 M en nitrate sodique et de 10 cm^3 de phase organique. Nous avons fait varier la concentration en HBPT dans le toluène de 10^{-2} M à 10^{-1} M .

La courbe obtenue pour la fonction $\log_{10} C_0(\text{H}_2\text{O}) = f(\log_{10} C_0(\text{HBPT}))$ est une droite de pente 1 dans le domaine de concentrations étudié. Dans l'étude de cette fonction, $C_0(\text{H}_2\text{O})$ représente les concentrations en eau des phases organiques diminuées de l'eau de saturation du toluène.

L'hydratation de l'HBPT peut être attribuée à un équilibre du type :



En supposant que, dans ces conditions, l'activité de l'eau en phase aqueuse ne varie pas et que le rapport des coefficients d'activité des espèces en phase organique est constant, à cet équilibre (1) correspond une constante $K'_{\text{H}_2\text{O}}$ qui est égale à :

$$K'_{\text{H}_2\text{O}} = (\text{HBPT}, \text{H}_2\text{O})_{\text{o}} / (\text{HBPT})_{\text{o}} \quad (2)$$

$(\text{HBPT}, \text{H}_2\text{O})_{\text{o}}$ = concentration en HBPT complexé par l'eau en phase organique,

$(\text{HBPT})_{\text{o}}$ = concentration en HBPT libre en phase organique.

Pour des concentrations inférieures à 0,1 M, la figure 17 montre que l'hydratation de l'HBPT dans le toluène est bien régie par l'équilibre (1) et qu'il se forme l'espèce $(\text{HBPT}, \text{H}_2\text{O})_{\text{o}}$.

Le passage à la forme logarithmique de l'expression (2) donne :

$$\log_{10} (\text{HBPT}, \text{H}_2\text{O})_{\text{o}} = K'_{\text{H}_2\text{O}} + \log_{10} (\text{HBPT})_{\text{o}}$$

la valeur de la constante $K'_{\text{H}_2\text{O}}$ peut donc être déduite graphiquement :

$$K'_{\text{H}_2\text{O}} = 0,92 \pm 0,1$$

II. 1. 3 - Discussion des résultats.

Nous constatons que les phénomènes d'hydratation sont sensiblement identiques à ceux qui avaient été observés pour les oxydes d'alcoylphosphine R_3PO et même pour le TBP $(\text{RO})_3\text{PO}$. L'hydratation de la TOPO a été étudiée en détail par CONOCCHIOLI et coll. (85) ainsi que par MROCHEK et coll. (87), celle du TBPO (oxyde de tri-n-butyl phosphine) par ROLAND et DUYCKAERTS (86). Dans ce dernier

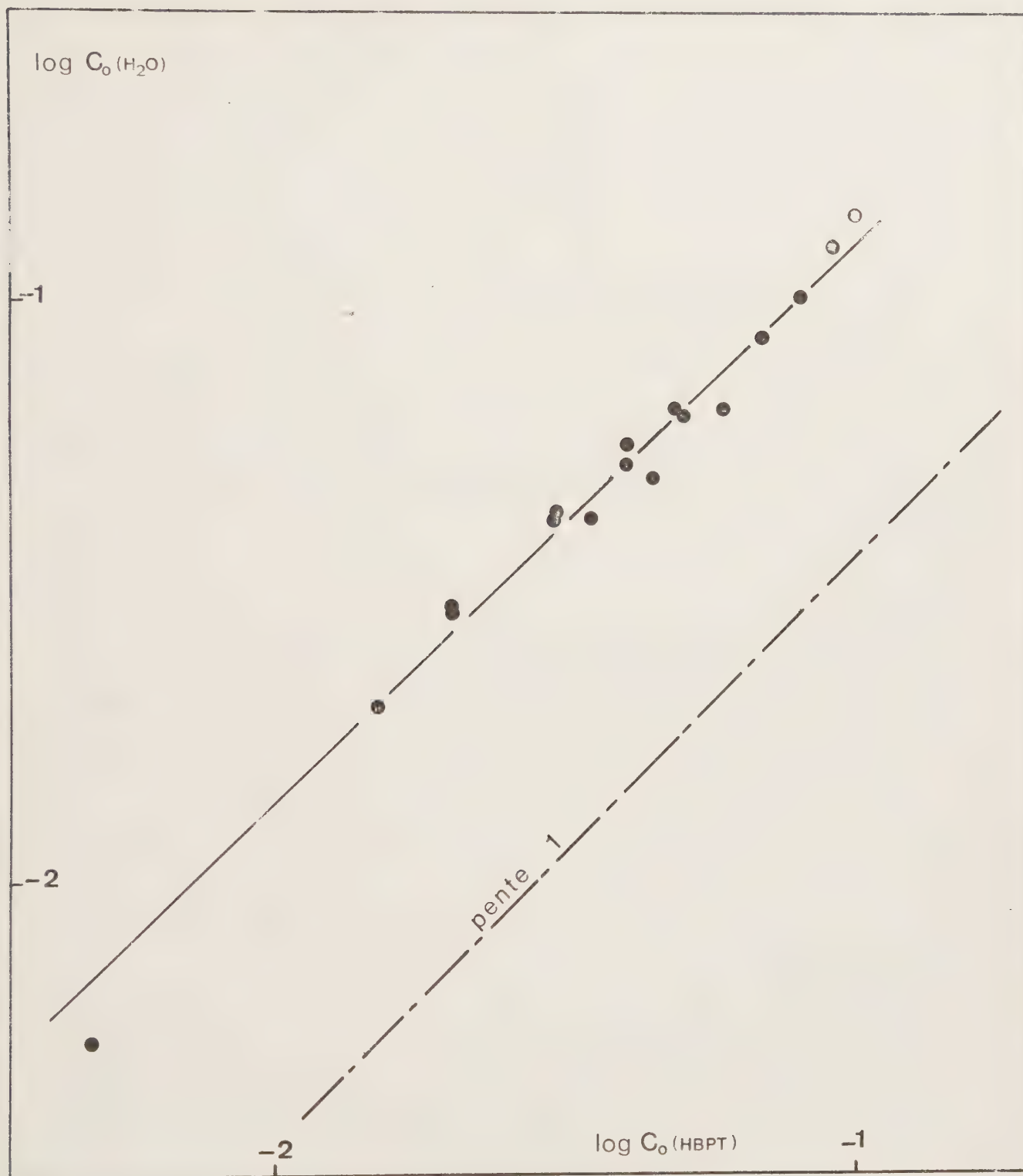


FIGURE 17 - Variation de $\log C_0 (H_2O)$ en fonction du logarithme de la concentration en HBPT en phase organique.

une étude par spectrométrie infra-rouge a montré que suivant la concentration en TBPO dans CCl_4 ou dans CS_2 , les formes d'association $\text{TBPO-H}_2\text{O}$ étaient différentes :

- En solutions diluées ($\text{TBPO} < 0,07 \text{ M}$), le complexe formé est $\text{TBPO-H}_2\text{O}$ dans CCl_4 et dans CS_2 .
- Pour des concentrations supérieures, $0,1 \text{ M} < \text{TBPO} < 0,2 \text{ M}$, la forme dimère $(\text{TBPO}, \text{H}_2\text{O})_2$ est observée dans CCl_4 .
- Pour $\text{TBPO} > 0,2 \text{ M}$, des formes supérieures se formeraient du type $(\text{TBPO})_4$, $(\text{H}_2\text{O})_8$ dans CCl_4 et $(\text{TBPO})_6$, $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ dans CS_2 .

A part l'étude de MROCHEK signalant l'existence du complexe $2 \text{ TOPO}, \text{H}_2\text{O}$ et en contradiction avec les travaux de ROLAND et DUYCKAERTS, les expériences menées jusqu'à présent permettent de conclure que le TBPO et le TOPO s'associent en partie avec l'eau, jusqu'à des concentrations de $0,1 \text{ M}$, pour former un complexe de stoechiométrie 1:1.



L'expression (2) de la constante $K'_{\text{H}_2\text{O}}$ ainsi calculée est égale à 0,56 pour $\text{TOPO}, \text{H}_2\text{O}$ et 0,74 pour $\text{TBPO}, \text{H}_2\text{O}$. Déterminée dans des conditions identiques pour le TBP (88), elle est égale à 0,15 pour $\text{TBP}, \text{H}_2\text{O}$. L'augmentation de basicité du groupement PO favorise donc la formation d'espèces hydratées plus stables, hypothèse qui se vérifierait également pour l'HBPT dont la constante $K'_{\text{H}_2\text{O}}$ pour l'hydrate $\text{HBPT}, \text{H}_2\text{O}$ est 0,92. Bien entendu, ces valeurs dépendent du solvant utilisé. GOFFART (35) a étudié l'influence de la nature du diluant (de la phase organique) sur la valeur de $K'_{\text{H}_2\text{O}}$ dans le cas du TBPO. Les valeurs ainsi obtenues sont 1,0, 1,2 et 9,2 pour des solutions de TBPO respectivement dans le n-hexane, le cyclohexane et le benzène.

II. 2 - EXTRACTION DE L'ACIDE NITRIQUE PAR L'HBPT.

De la même façon que pour l'eau, nous avons d'abord vérifié si l'acide nitrique n'était pas extrait par le toluène seul dans nos conditions de travail.

II. 2. 1 - Partage de HNO_3 entre le toluène et l'eau.

Des solutions en HNO_3 de concentrations variables sont agitées avec du toluène et les concentrations de HNO_3 dans les deux phases à l'équilibre sont déterminées. Le tableau suivant regroupe nos résultats et ceux obtenus par GOFFART (36). Nous notons que la concentration en HNO_3 extrait par le toluène

est négligeable pour des concentrations initiales en HNO_3 en phase aqueuse inférieures à 5 M.

TABEAU 5 - Extraction de l'acide nitrique par le toluène.

$(\text{HNO}_3)_a$	7,90 M	6,84 M	6,47 M	5,90 M	5,50 M	Ce travail
$(\text{HNO}_3)_o$	0,018	0,0082	0,0062	0,0054	0,0029	
$(\text{HNO}_3)_a$	9 M	8 M	7 M	6 M	5 M	(36)
$(\text{HNO}_3)_o$	0,030	0,019	0,011	0,0057	0,002	

Le tableau 5 montre que pour la suite de nos mesures, nous pourrions négliger l'acide nitrique extrait par le toluène seul en phase organique.

II. 2. 2 - Distribution de l'acide nitrique en présence de HBPT.

La figure 18 illustre les résultats concernant la distribution de l'acide nitrique entre une phase aqueuse 2 M en nitrate sodique, de concentration variable en acide nitrique ($2 \cdot 10^{-2}$ M à 1 M) et une phase organique 0,1 M en HBPT. La courbe $C_o(\text{HNO}_3)$ en fonction de $C_a(\text{HNO}_3)$ est analogue à celle obtenue dans le cas de l'oxyde de tri-n-butyl phosphine dans les mêmes conditions de concentrations (89).

Dans la phase organique, nous devons avoir une neutralisation entre le réactif basique et l'acide nitrique avec formation du composé HBPT, HNO_3 , suivant la réaction :



nous pouvons appliquer à cet équilibre la loi d'action de masse :

$$K_1 = \frac{(\text{HBPT}, \text{HNO}_3)_o \gamma_2}{a_{\text{HNO}_3} (\text{HBPT})_o \gamma_1}$$

expression dans laquelle γ_1 et γ_2 sont les coefficients d'activité des espèces présentes en phase organique et a_{HNO_3} , l'activité de l'acide nitrique dans la phase aqueuse.

Le rapport γ_2/γ_1 peut être considéré comme constant dans le domaine de concentrations étudié. De même la concentration en HNO_3 en phase aqueuse ne dépassera jamais 1 M et dans ce cas on voit que l'expression de K_1 devient :

$$K_1' = \frac{(\text{HBPT}, \text{HNO}_3)_o}{(\text{HNO}_3)_a (\text{HBPT})_o}$$

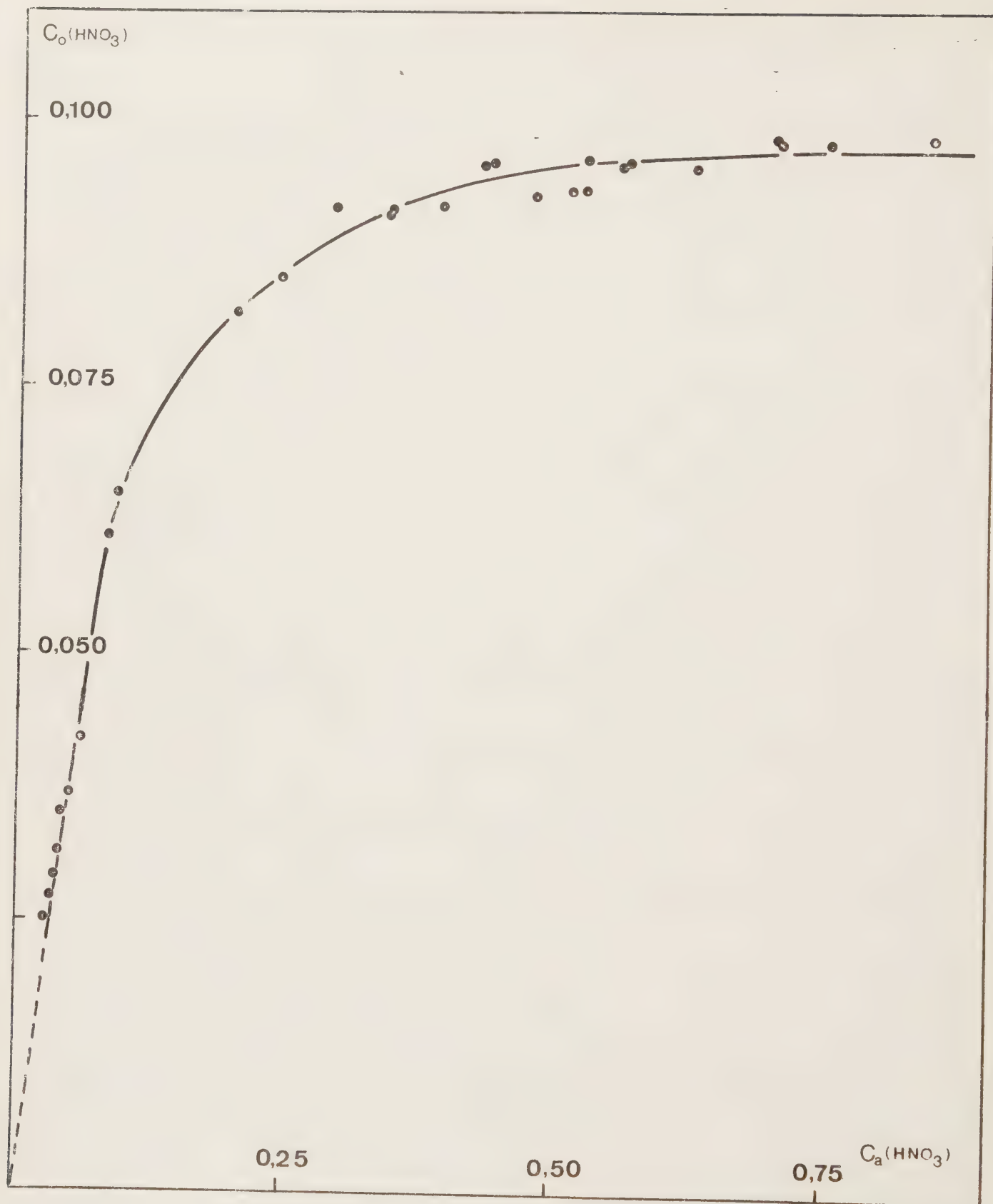


FIGURE 18 - Extraction de l'acide nitrique en phase organique en fonction de la concentration en HNO_3 initiale en phase aqueuse

le rapport $\frac{(\text{HBPT}, \text{HNO}_3)_0}{(\text{HBPT})_0}$ n'est plus qu'une fonction de $(\text{HNO}_3)_a$. $C_0(\text{HNO}_3)$ obtenu par dosage de l'acide nitrique dans les phases organiques, peut être assimilé à $(\text{HBPT}, \text{HNO}_3)_0$ car nous avons vu (paragraphe II.2.1) que la concentration en acide nitrique extrait par le toluène seul était négligeable dans nos conditions expérimentales.

La différence $C_0(\text{HBPT})$, concentration initiale en HBPT en phase organique, et $C_0(\text{HNO}_3)$ conduit à $(\text{HBPT})_0$ c'est-à-dire la concentration en HBPT libre à l'équilibre.

Si on porte alors sur un graphique $\log_{10} (\text{HBPT}, \text{HNO}_3)_0 / (\text{HBPT})_0$ en fonction de $\log_{10} (\text{HNO}_3)_a$ et si l'hypothèse d'un complexe extrait de la forme $(\text{HBPT}, \text{HNO}_3)$ est vérifiée, cette courbe doit être une droite de pente 1.

La figure 19 montre que nous obtenons bien un tel résultat pour des concentrations en HBPT de 0,100 M et 0,150 M dans le toluène et que les points expérimentaux correspondant aux différentes concentrations de HBPT se placent sur la même droite.

Nous pouvons déduire de ce graphique la valeur de la constante apparente K'_1 , correspondant à l'extraction du complexe $\text{HBPT}, \text{HNO}_3$ dans le toluène :

$$K'_1 = 12,7 \pm 2$$

D'autres auteurs (36, 89) ont montré que pour l'oxyde de tri-n-butyl phosphine cette valeur de K'_1 était variable suivant le diluant utilisé pour la phase organique :

benzène	$K'_1 = 17,5 \pm 1,3$
toluène	$K'_1 = 20,1 \pm 0,8$
n-hexane	$K'_1 = 11 \pm 2$

Le benzène et le toluène favoriseraient donc l'extraction de l'acide nitrique grâce à leurs pouvoirs solvatants et leurs constantes diélectriques supérieures. Dans des solvants comme le n-hexane et le cyclohexane, ces auteurs notent l'apparition d'une troisième phase.

Pour le TBP, il existe de nombreux travaux montrant l'existence d'un complexe TBP, HNO_3 (90, 93). La majorité des auteurs sont d'accord sur cette hypothèse; seules diffèrent les valeurs des constantes trouvées pour K_{HNO_3} . Cependant pour les concentrations élevées en HNO_3 , diverses formes de complexes sont proposées telle que $2 \text{ TBP}, \text{HNO}_3$ (93), $\text{TBP}, 3 \text{ HNO}_3$ (94) et $\text{TBP}, 4 \text{ HNO}_3$.

WHITE et ROSS (31) ont montré qu'il y avait formation de $\text{TOPO}, \text{HNO}_3$ dans le cyclohexane et signalent la possibilité de formes plus riches en acide.

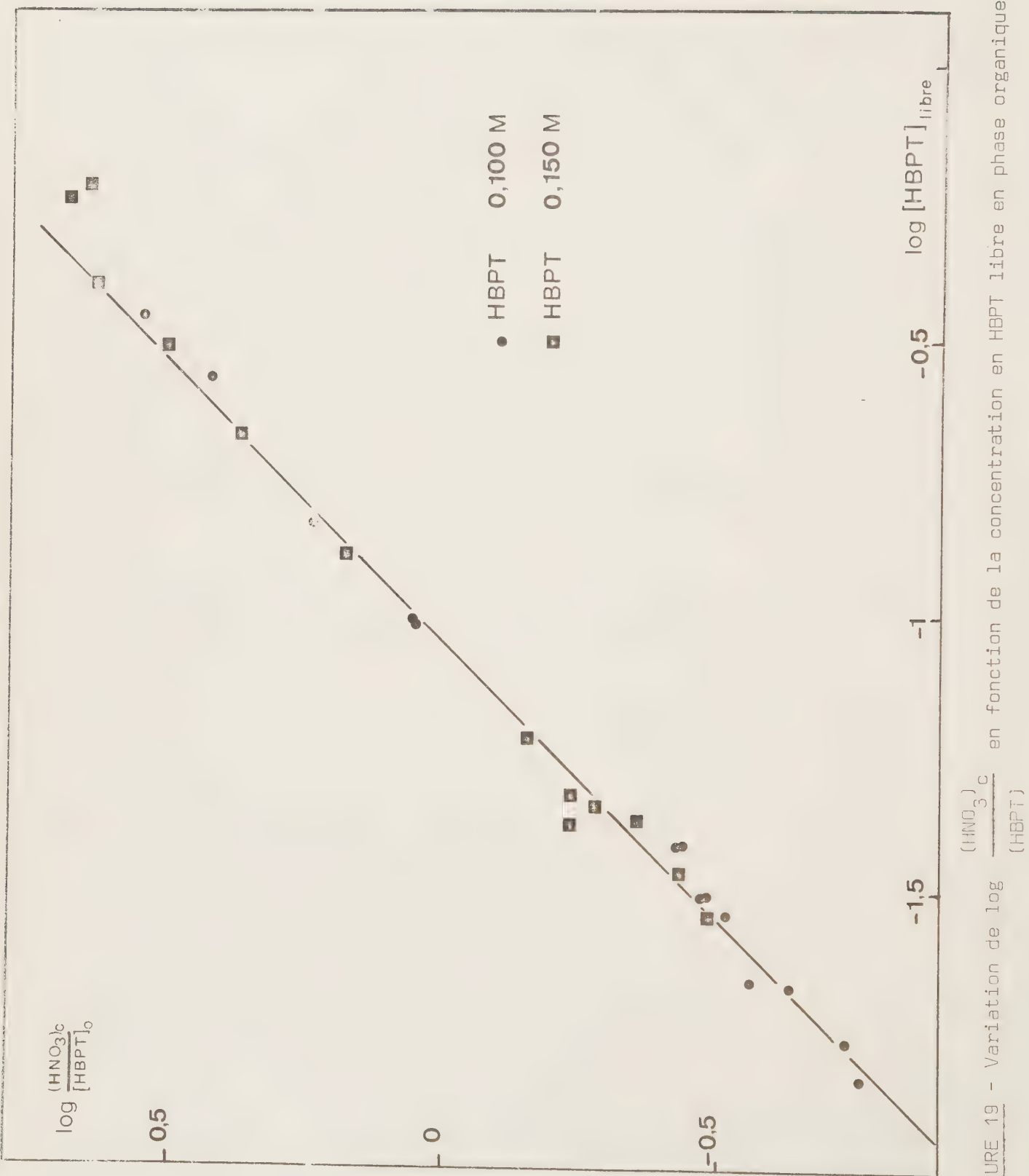


FIGURE 19 - Variation de $\log \frac{(\text{HNO}_3)_c}{[\text{HBPT}]}$ en fonction de la concentration en HBPT libre en phase organique.

ZINGARO et WHITE (95) ont approfondi ces recherches et montré l'existence de la forme TOPO-HNO_3 à 25°C et 35°C dans le système d'extraction $\text{H}_2\text{O}, \text{HNO}_3$ -TOPO, cyclohexane, tandis que les résultats à 12°C sembleraient indiquer la formation de $2 \text{ TOPO}, \text{HNO}_3$.

Des travaux plus récents ont été réalisés par Y. GOFFART et G. DUYCKAERTS sur le TBPO (36, 89), l'oxyde de tri-n-hexyl phosphine (THPO), l'oxyde de tri-cyclohexyl phosphine (TcHPO), l'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO) (96) ainsi qu'avec certains dioxydes de diphosphine (97). La forme extraite $\text{Alk}_3\text{PO}, \text{HNO}_3$ est confirmée pour les trois premiers composés à 25°C avec les constantes apparentes K'_1 suivantes :

THPO , HNO_3	$K'_1 = 17,2 \pm 0,1$
TcHPO, HNO_3	$K'_1 = 7,0 \pm 0,8$
TOPO , HNO_3	$K'_1 = 15,2 \pm 1,1$

D'après ces auteurs, la valeur plus faible de K'_1 pour TcHPO, HNO_3 s'expliquerait par un encombrement stérique beaucoup plus important au niveau du phosphore ce qui serait également le cas de l'HBPT.

C H A P I T R E I I I

DISTRIBUTIONS D'ELEMENTS DE TERRES RARES

Ce chapitre regroupe les résultats concernant l'extraction de divers éléments "4f" par l'HBPT en solution dans le toluène. Nous avons d'abord étudié la variation du coefficient de distribution de ces éléments en fonction de l'acidité de la phase aqueuse (en maintenant une force ionique constante 2M en NaNO_3). Puis en fonction des résultats obtenus, les formes des complexes extraits par l'HBPT ont été déterminées pour une force ionique et une concentration en HNO_3 en phase aqueuse données.

III. 1 - DISTRIBUTIONS DES LANTHANIDES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE NITRIQUE EN PHASE AQUEUSE.

De façon à maintenir la force ionique constante tout en ayant une acidité variable en phase aqueuse, nous préparons, pour chaque mesure, 5 cm³ d'un mélange en proportions convenables d'une solution 2 M en NaNO_3 avec une solution x M en NaNO_3 et y M en HNO_3 répondant à la condition : $x + y = 2$.

Puis nous réunissons la totalité (5 cm³) de cette phase aqueuse à 5 cm³ d'une solution également 2 M en NaNO_3 contenant le cation Ln^{3+} étudié à la concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ M.

En phase organique, la concentration en HBPT est fixée à 10^{-1} M pour cette série d'expériences.

Les valeurs des coefficients de distribution D_M sont obtenus par mesure des concentrations en élément "4f" dans les deux phases, après réalisation de l'équilibre d'extraction (agitation de trois heures).

Les courbes $D_M = f(C_a(\text{HNO}_3))$ obtenues pour le thulium et le terbium sont représentées sur la figure 20. Elles montrent que le coefficient de distribution des lanthanides diminue de façon importante lorsque la concentration en acide nitrique en phase aqueuse augmente. L'influence de HNO_3 est donc prépondérante dans ce système d'extraction.

Contrairement à d'autres composés organophosphorés neutres (35), nous n'observons aucune valeur maximum de D_M pour une valeur de $C_a(\text{HNO}_3)$. Pour le TBP, cette valeur est obtenue pour des solutions très acides, pour le TBPO, ce maximum se situe pour des valeurs de $C_a(\text{HNO}_3)$ de 10^{-1} M environ.

Bien que l'hypothèse qui suit n'ait pas été confirmée dans la littérature, l'allure de telles courbes de distribution avec maximum pourrait s'interpréter en envisageant la formation d'espèce mixte dans la compétition de l'extraction de l'acide nitrique et de celle du nitrate de terres rares.

ZINGARO et WHITE (95) mentionnent cette possibilité à propos du système thorium-TBP- HNO_3 .

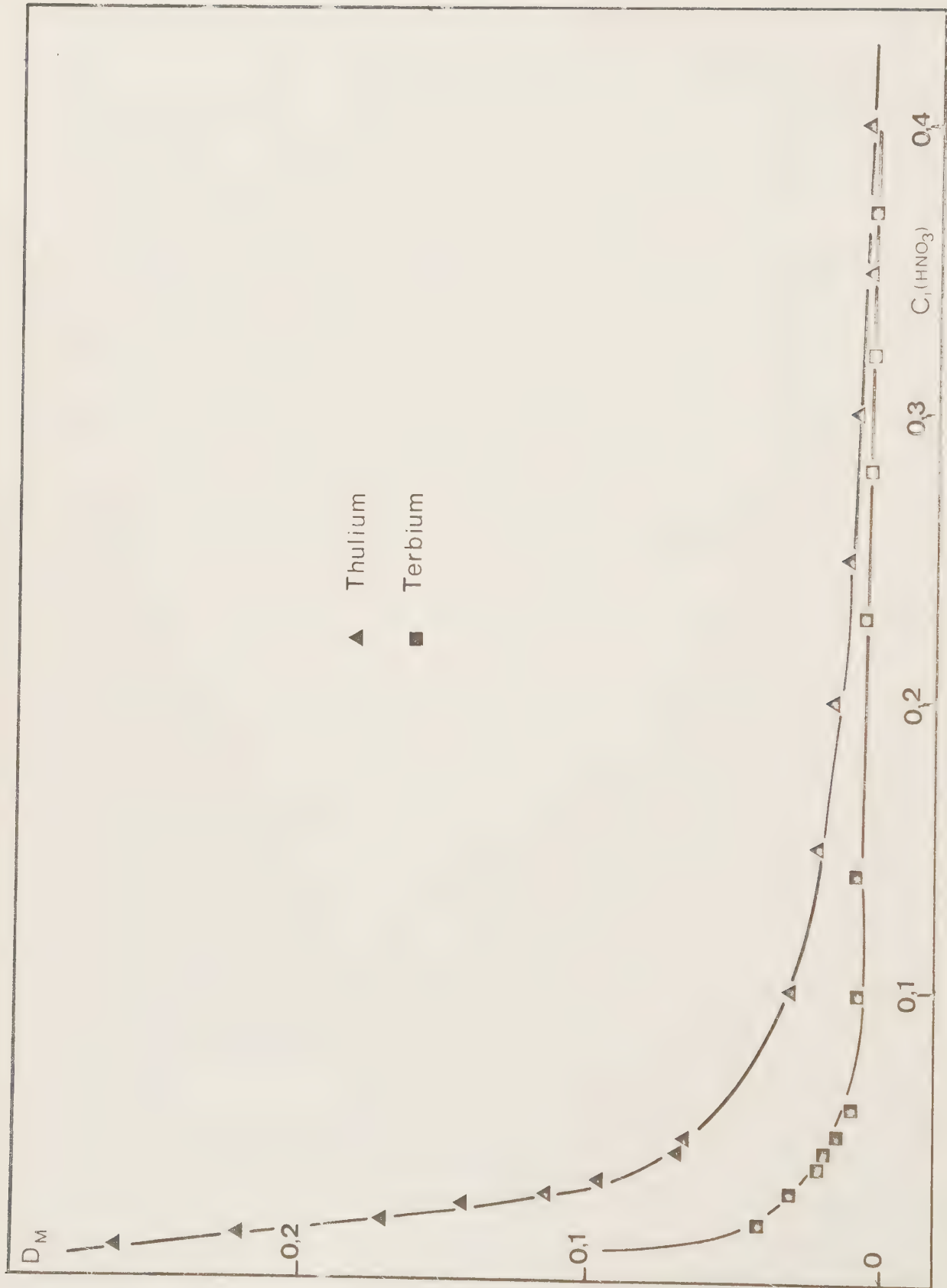


FIGURE 20 - Distributions de Tm et Tb en fonction de la concentration initiale en HNO_3 en phase aqueuse.

Cette hypothèse entraînerait, à notre avis, une exaltation de la distribution pour un certain domaine de concentrations en HNO_3 :

- si la quantité d'acide nitrique est insuffisante, il y a extraction préférentielle des terres rares avec formation du complexe R_3PO -métal,

- si la concentration en acide nitrique est trop importante, seul ce dernier devient extractible, il y a formation du complexe $\text{R}_3\text{PO}\cdot\text{HNO}_3$.

Dans le cas de l'HBPT où nous n'enregistrons pas de courbes avec maximum, l'hypothèse de la formation d'espèce "mixte" peut être écartée. Aussi la présence d'acide nitrique ne peut exalter l'extraction de terres rares. HNO_3 entre directement en concurrence avec le cation Ln^{3+} pour l'interaction avec l'HBPT. Il en résulte que plus la concentration en HNO_3 est importante, plus l'extraction de l'élément de terre rare sera gênée; aussi, dans les expériences qui suivent, nous ne travaillerons qu'en présence de faibles quantités de cet acide pour extraire suffisamment les éléments "4f".

A la limite, on devrait supprimer sa présence pour améliorer la distribution. En fait, elle s'est avérée nécessaire pour des questions de solubilité.

En l'absence d'acide nitrique, on note soit l'apparition d'une troisième phase, soit la formation de précipité.

III. 2 - DISTRIBUTIONS D'ELEMENTS "4f" ENTRE UNE SOLUTION DE HBPT DANS LE TOLUENE ET UNE PHASE AQUEUSE 10^{-2}M EN HNO_3 , A FORCE IONIQUE CONSTANTE (2M en NaNO_3).

La concentration en HNO_3 en phase aqueuse a été fixée à 10^{-2}M de façon à mesurer des coefficients de distribution suffisamment importants pour les cations à extraire. La force ionique de la solution aqueuse est maintenue constante (2 M en nitrate sodique).

Les éléments de terres rares utilisés pour cette étude sont l'euprasiu, le thulium et l'ytterbium. Ils sont introduits dans la phase aqueuse sous forme de nitrate : une quantité connue avec précision de l'oxyde correspondant est attaquée par de l'acide nitrique concentré puis la solution est évaporée à sec et étendue au volume désiré par une solution 2M en NaNO_3 , 10^{-2}M en HNO_3 . Les concentrations initiales des lanthanides dans les phases aqueuses sont de $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

Les phases organiques sont des solutions de concentrations variables en HBPT (10^{-1}M à 10^{-2}M) dans le toluène.

II. 2. 1 - Résultats

Les courbes de distribution de Eu, Tm et Yb sont représentées sur la figure 22.

Si nous supposons l'équilibre de distribution suivant :



il correspond à cet équilibre une constante apparente de distribution K'_M :

$$K'_M = \frac{(\text{M}(\text{NO}_3)_3, n \text{ HBPT})_o}{(\text{M}^{3+})_a (\text{HBPT})_o^n} \quad (1)$$

A condition que le rapport des coefficients d'activité des espèces présentes en phase organique soit constant dans le domaine de concentrations exploré, si l'on trace les courbes $\log_{10} D_M = f(\log_{10} (\text{HBPT})_o)$, ces courbes doivent être des droites dans le cas où un seul complexe est extrait.

En effet D_M représente le coefficient de distribution du métal est égal à :

$$D_M = \frac{(\text{M})_o}{(\text{M})_a} = \frac{(\text{M}(\text{NO}_3)_3, n \text{ HBPT})_o}{(\text{M}^{3+})_a}$$

De plus, l'expression logarithmique de K'_M (1) montre que n est donné par la pente des droites $\log_{10} D_M = f(\log_{10} (\text{HBPT})_o)$ et que la valeur de K'_M peut être atteinte à partir de leur ordonnée à l'origine.

D_M se mesure directement en faisant le rapport des activités des deux phases après obtention de l'équilibre d'extraction. Il reste à définir $(\text{HBPT})_o$, concentration en HBPT en phase organique non liée à M. Celle-ci se déduit aisément de la concentration initiale en HBPT en tenant compte de la formation des espèces $\text{HBPT}, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{HBPT}, \text{HNO}_3$ en phase organique, et de leurs constantes respectives calculées précédemment.

Ainsi la concentration totale en HBPT = $(\text{HBPT})_t$ peut s'exprimer par :

$$(\text{HBPT})_t = (\text{HBPT})_{\text{libre}} + (\text{HBPT})_o + (\text{HBPT}, \text{HNO}_3) + (\text{HBPT}, \text{H}_2\text{O})$$

$$(\text{HBPT})_o = (\text{HBPT})_{\text{libre}} + K'_{\text{H}_2\text{O}} (\text{HBPT})_{\text{libre}} + K_{\text{HNO}_3} \cdot C_a(\text{HNO}_3) \cdot (\text{HBPT})_{\text{libre}}$$

$$(\text{HBPT})_o = (\text{HBPT})_{\text{libre}} \left(1 + K'_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{HNO}_3} \cdot C_a(\text{HNO}_3) \right)$$

$$(\text{HBPT})_0 = (\text{HBPT})_{\text{libre}} (1 + 0,92 + 12,7 \cdot 10^{-2})$$

$$(\text{HBPT})_0 \approx (\text{HBPT})_{\text{libre}} \cdot 2,05$$

En supposant comme nous l'avons fait dans ce mode de raisonnement l'extraction d'un complexe de forme $M(\text{HBPT})_2$, $(\text{HBPT})_0$ se déduit de la différence $(\text{HBPT})_{\text{initiale}} - ((\text{HBPT}) \text{ liée à } M)$:

$$((\text{HBPT}) \text{ liée à } M) = 2 \cdot (M)_0$$

La figure 21 montre que nous obtenons bien des droites pour les représentations de $\log_{10} D_M = f(\log_{10} (\text{HBPT})_0)$, donc nous vérifions notre hypothèse selon laquelle un seul complexe est extrait dans le domaine de concentrations en HBPT étudié; ce complexe est de la forme ML_2 . Les constantes d'équilibre obtenues dans ces conditions sont les suivantes :

$$K'_{\text{Eu}} = 120 \pm 15 \text{ M}^{-2}$$

$$K'_{\text{Tm}} = 250 \pm 26 \text{ M}^{-2}$$

$$K'_{\text{Yb}} = 250 \pm 26 \text{ M}^{-2}$$

III. 2. 2 - Discussion.

Contrairement aux résultats obtenus jusqu'à présent pour l'extraction des éléments de terres rares par les composés organophosphorés neutres, les complexes extraits dans notre cas sont de la forme ML_2 et non ML_3 . Cependant, ceci est conforme à ce que nous obtenions en milieu de sel fondu à savoir l'extraction de formes ML_2 pour les lanthanides.

Il semblerait donc que des composés tels que l'HMPT et l'HBPT provoquent au niveau du cation métallique un encombrement stérique important qui, entre autres, rend difficile l'obtention des formes ML_3 pour les complexes extraits.

Etant donné leur comportement en extraction à partir de sels fondus, nous nous attendions à obtenir de meilleures distributions des éléments "4f" à partir de phases aqueuses. Nous pouvons tenter de donner une explication aux valeurs très faibles des constantes d'extraction de lanthanides à partir de tels milieux : les composés comme l'HMPT et l'HBPT étant très "basiques", une partie relativement importante de l'agent d'extraction est "neutralisée" sous forme de complexe avec l'acide nitrique. Même en opérant en milieu dilué en HNO_3 en phase aqueuse, ces phénomènes restent importants, limitent la concentration en agent extractant libre en phase organique et gênent également la formation d'espèce mixte.

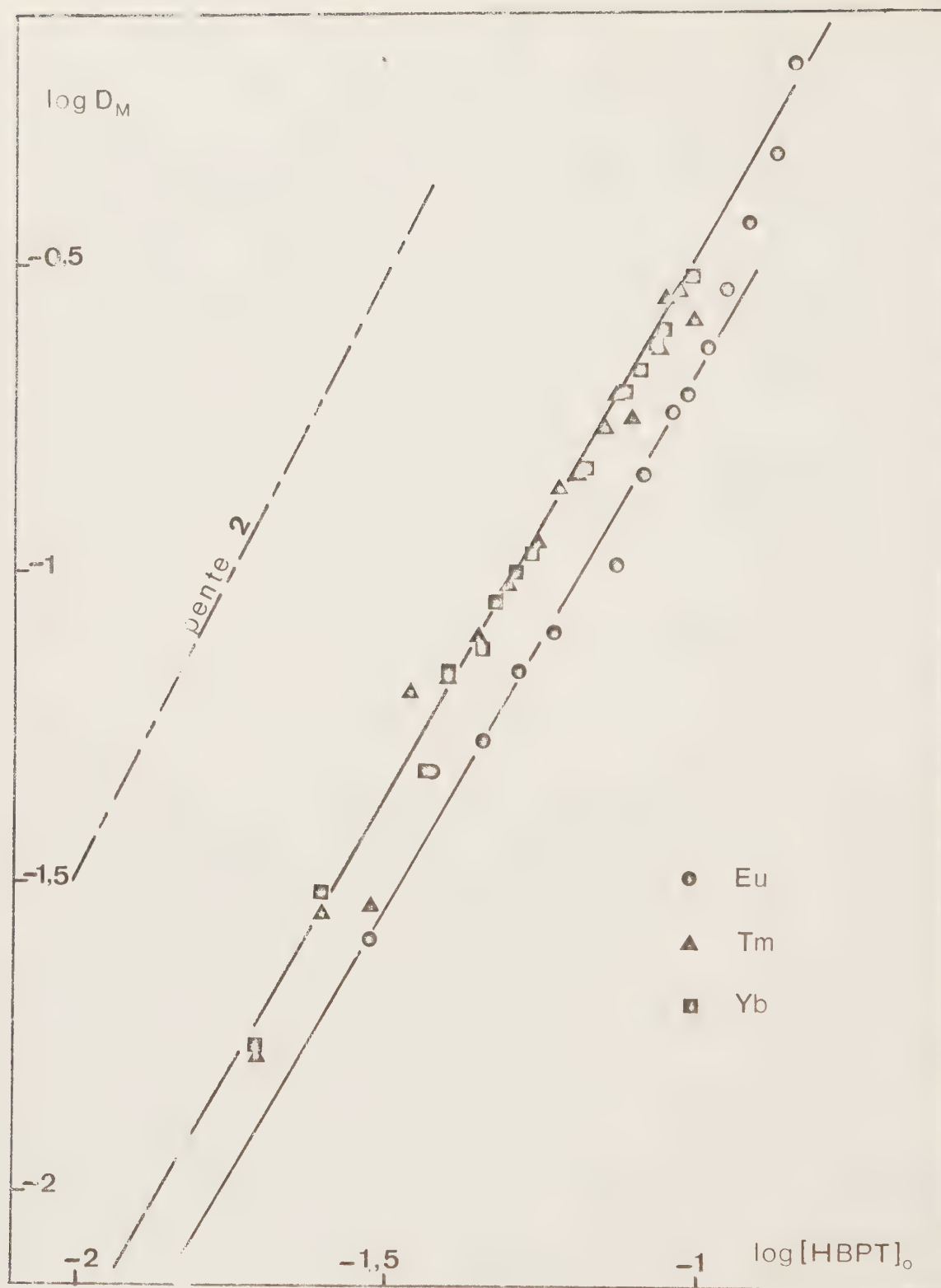


FIGURE 21 - Distributions de Eu, Tm et Yb en fonction de la concentration en HBPT libre en phase organique.

Les mêmes phénomènes se sont produits lorsque nous avons essayé d'extraire le cuivre (Cu^{2+}) par l'HBPT. Pour des milieux trop acides, aucune extraction n'est notée; par contre, si nous opérons à pH neutre pour les phases aqueuses, une quantité importante de Cu^{2+} est extraite mais nous nous trouvons alors limitée par la solubilité du complexe extrait.

Signalons en outre, ainsi que nous l'avons observé en milieu de sels fondus, que les constantes d'équilibre d'extraction augmentent également ici avec le numéro atomique de l'élément extrait. Compte tenu des valeurs de constantes beaucoup plus faibles, la sélectivité de nos agents est beaucoup moins marquée et nous n'obtenons par exemple aucune différence entre les extractions de deux éléments "4f" contigus à savoir Tm et Yb. Toutefois, on pourra éventuellement séparer sélectivement les éléments "4f" légers, des éléments lourds.

III. 3 - CONCLUSION.

L'HBPT ne se révèle pas un aussi bon extractant des lanthanides à partir de phases aqueuses qu'à partir de milieux fondus. Les coefficients de distribution obtenus dans le premier cas sont de l'ordre de 10^{-2} à 1. Ils sont comparables à ceux obtenus par le TBPO (oxyde de tri-n-butyl phosphine) (35) à la seule différence que, pour ce dernier composé, les coefficients de distribution D_M diminuent des éléments "4f" légers aux éléments "4f" lourds. Les actinides sont beaucoup mieux extraits par le TBPO : les valeurs de D_M sont de 10 à 10^2 dans les mêmes conditions initiales d'extraction.

D'autre part, notons ici que les espèces extraites par l'HBPT ont la forme ML_2 alors que, pour les oxydes de phosphines étudiés jusqu'à présent TOPO (31,35), TBPO (35) et pour le TBP (76), les auteurs ont déterminé des formes ML_3 pour les complexes extraits. Cependant, avec des dioxydes de diphosphine (36) des complexes du type ML , ML_2 et ML_3 ont été extraits pour les actinides.

La "basicité" des composés organophosphorés neutres qui, selon les conclusions de certains auteurs, favoriserait l'extraction des cations métalliques, semble être ici un inconvénient à cette extraction. En présence de phases aqueuses contenant de l'acide nitrique, il y a formation préférentielle du complexe HBPT-HNO_3 .

Dans l'extraction des lanthanides par le TBP, les valeurs maximales de D_M sont observées pour des concentrations très élevées en acide nitrique ce qui permettrait de penser, comme le suggèrent certains auteurs, que les liaisons P-O ---- métal ne sont pas les seules qui interviennent dans l'extraction, les

atomes d'oxygène des groupements RO- joueraient également un rôle.

Il faut souligner le fait que, dans le cas des actinides et de l'uranium (98), l'extraction est nettement meilleure en milieu perchlorique qu'en milieu nitrique. Ceci laisse supposer que les groupements nitrates jouent un rôle important en raison de leur caractère marqué de donneur d'électrons.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Ce travail a permis de mettre en valeur deux phosphoramides : l'hexa-méthylphosphorotriamide (HMPT) et l'hexa-n-butylphosphorotriamide (HBPT), comme agents d'extraction à partir de nitrates alcalins fondus et à partir de phases aqueuses.

Le comportement des deux agents dans le système d'extraction LiNO_3 , KNO_3 - polyphényles a été testé. Ils sont de bons agents d'extraction des éléments de terres rares. Les constantes d'équilibre K'_{Ln} obtenues pour les lanthanides sont du même ordre, voire supérieures à celles de la plupart des autres composés organophosphorés neutres dans les mêmes conditions. Elles augmentent avec le numéro atomique de l'élément extrait.

Les valeurs relatives de K'_{Ln} pour les différents éléments "4f" étudiés montrent que la sélectivité des deux agents est utilisable pour des séparations lanthanide "lourd"-lanthanide "léger" et même lanthanide "lourd"-lanthanide "moyen" dans certaines conditions. C'est ainsi qu'avec l'HMPT, nous avons pu réaliser des séparations complètes ytterbium-praséodyme et ytterbium-europium.

A 160°C , les formules des espèces extraites ML_2 montrent que le nombre de molécules solvatantes du composé organophosphoré a tendance à être plus faible que dans le cas des complexes synthétisés à température ordinaire. Pour ceux-ci, les formes $(\text{M}(\text{NO}_3)_3, 3 \text{ HMPT})$ et $(\text{M}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{ HMPT})(\text{NO}_3)$ ont été proposées.

Dans le système toluène-eau, seul l'HBPT est utilisable, l'HMPT étant miscible à l'eau. Si la basicité du groupement PO est encore suffisante pour extraire un certain nombre de cations, cette fois l'HBPT ne se montre pas meilleur extractant que les autres oxydes de phosphine étudiés jusqu'à présent. Comme avec ceux-ci, les valeurs des coefficients de distribution sont inférieures à celles obtenues avec le TBP pour des solutions aqueuses très acides.

Ce comportement a été attribué essentiellement :

- d'une part à la solubilité restreinte des complexes métalliques extraits dans le système étudié, inconvénient que l'on supprime en partie par l'introduction d'acide nitrique en phase aqueuse.

- D'autre part à la basicité apparemment importante du groupement PO qui interagit assez fortement avec l'acide nitrique. La présence de ce dernier est indispensable mais elle diminue de façon notable la concentration en agent extractant libre en phase organique.

Dans le domaine de concentrations exploré, les formes d'association HBPT, HNO_3 et HBPT, H_2O ont été mises en évidence respectivement avec l'acide nitrique et l'eau. Nous pensons que, dans ce domaine, il ne se forme aucun complexe mixte entre métal, HNO_3 et HBPT susceptible d'exalter l'extraction, contrairement à ce qui avait été observé pour d'autres systèmes.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - C.R. BOSTON, S.J. YOSIM et L.P. GRANTHAM, J. Phys. Chem. 51, 1669-1671, (1959).
Y. MARCUS dans "Advances in Molten Salt Chemistry" (J.BRAUNSTEIN, G.MAMANTOV et G.P. SMITH eds), p.93, Plenum Press, New-York, London, 1971.
- 2 - D.M. GRUEN, P.R. FIELDS, P. GRAF et R.L. Mc BETH, Proc. 2nd U.N. Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Genève, vol. 28, p. 112, (1958).
- 3 - N.M. ISAAC, P.R. FIELDS, et D.M. GRUEN J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 152, (1961).
- 4 - M. TAUBE et Z. BORKONSKA Nature, 192, 745, (1961).
- 5 - Z. BORKONSKA, M. MIELCARSKI et M. TAUBE J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 359, (1964).
- 6 - M. ZANGEN et Y. MARCUS Israel J. Chem. 2, 49, (1964).
- 7 - M. ZANGEN Israel J. Chem. 2, 91, (1964).
- 8 - M. ZANGEN et Y. MARCUS Israel J. Chem. 2, 155, (1964).
- 9 - M. ZANGEN J. Phys. Chem. 69, 1835, (1965).
- 10 - M. ZANGEN Inorg. Chem. 7, 133, (1968).
- 11 - M. ZANGEN Inorg. Chem. 7, 138, (1968).
- 12 - M. ZANGEN Inorg. Chem. 7, 1202, (1968).
- 13 - O. VITTORI, C. DONNET, M. PORTHAULT C.R. Acad. Sci. 267, 714, (1968).
- 14 - O. VITTORI Thèse Lyon, n° 5 (1971).
- 15 - J. MESPLEDE et M. PORTHAULT J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 4275, (1971).
- 16 - M. GUILLERMIER, O. VITTORI et M. PORTHAULT, C.R. Acad. Sci. , 271, 1565, (1970).
- 17 - L. ROBERT, "Propriétés et emploi de l'hexaméthylphosphorotriamide".Publication spéciale de la Société PIERREFITTE Chimie, Paris 1966.
- 18 - H. NORMANT Bull. Soc. Chim. France, 791, (1968).
- 19 - T. CUVIGNY, J. NORMANT et H. NORMANT C.R. Acad. Sci. 258, 3503, (1964).
- 20 - H. NORMANT, T. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, Bull. Soc. Chim. France, 1561, (1965).
- 21 - J.T. DONOGHUE et R.S. DRAGO Inorg. Chem. 1, 866, (1962).
- 22 - J.T. DONOGHUE Thèse Université de l'Illinois (1963).
- 23 - J.T. DONOGHUE et R.S. DRAGO Inorg. Chem. 2, 1158, (1963).
- 24 - J.T. DONOGHUE, E. FERNANDEZ, J.A. Mc MILLAN et D.A. PETERS, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1431, (1969).
- 25 - J.T. DONOGHUE et R.S. DRAGO Inorg. Chem. 2, 572, (1963).

- 26 - J.T. DONOGHUE et D.A. PETERS
J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 467, (1968).
- 27 - J.E. DUBOIS, et H. VIELHARD
J. Chim. Phys. 62, 699, (1965).
- 28 - M. SCHAFER et C. CURRAN
Inorg. Chem. 4, 623, (1965).
- 29 - E. GLUECKAUF
Ind. Chim. Belge, 23, 227, (1958).
- 30 - E. GLUECKAUF
Ind. Chim. Belge, 23, 1215, (1958).
- 31 - J.C. WHITE et W.J. ROSS
National Acad. Sci., U.S. AEC Report
NAS-NS-3102 (1961).
- 32 - J.C. WHITE et W.J. ROSS
U.S. AEC Report ORNL-CF-56-9-18 (1956).
- 33 - H. UMEZAWA et R. HARA
Anal. Chim. Acta, 23, 267, (1960).
- 34 - P.G. MANNING
Can. J. Chem. 40, 1684, (1962).
- 35 - J. GOFFART et G. DUYCKAERTS
Anal. Chim. Acta, 46, 91, (1969).
- 36 - J. GOFFART
Thèse Université de Liège (1968).
- 37 - A.G. BERGMAN et K. NOGOEV
Zh. Neorg. Khim. 7, 351, (1962).
- 38 - B.J. BROUGH et D.R. KERRIDGE
J. of Chem. and Eng. Data 11, 260, (1966).
- 39 - D.M. GRUEN et R.L. BETH
J. Phys. Chem. 63, 393 (1959).
- 40 - J.P. FRAME, E. RHODES, A.R. UBBELHODE,
Trans. Faraday Soc. 57, 1075, (1961).
- 41 - F.R. DUKE, et A.S. DOAN
Iowa State Coll. J. Sci. 32, 451, (1958).
- 42 - O. VITTORI
Thèse 3ème cycle Lyon, 1968.
- 43 - G. CHARLOT
"Les méthodes de la chimie analytique"
Ed. Masson (1961).
- 44 - W.F. HARRIS et T.R. SWEET
Anal. Chem. 26, 1649, (1954).
- 45 - G. BRUNISHOLZ R. CAHEN
Helv. Chem. Acta, 39, 324, (1956).
- 46 - W. SLAVIN
Atomic Absorption Spectroscopy, Inter-
science Publishers, New-York, London,
Sydney (1968).
- 47 - C. STUEBE et H.P. LANKELMA
J. Am. Chem. Soc. 78, 975, (1956).
- 48 - C. GONNET et A. LAMOTTE
Bull. Soc. Chim. France, 2932, (1969).
- 49 - D.C. WIMER
Anal. Chem. 30, 77, (1958).
- 50 - C. GONNET
Thèse 3ème cycle Lyon, (1970).

- 51 - Communication Personnelle.
- 52 - D.A. LEE, W.L. TAYLOR, W.J. Mc DOWELL et J.S. DRURY, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2807, (1968).
- 53 - D.F.C. MORRIS et E.L. SHORT J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 291, (1963).
- 54 - B.S. JENSEN Anal. Chem. Scand. 18, 739, (1964).
- 55 - O. VITTORI et M. PORTHAULT C.R. Acad. Sci. Paris, 269, 967, (1969).
- 56 - C. GONNET et M. PORTHAULT Bull. Soc. Chim., 11, 4157, (1970).
- 57 - M. GUILLERMIER, O. VITTORI et M. PORTHAULT, C.R. Acad. Sci. Paris, 271, 1565, (1970).
- 58 - J. MESPLEDE et M. PORTHAULT C.R. Acad. Sci. 269, 1036, (1969).
- 59 - O. VITTORI et M. PORTHAULT Bull. Soc. Chim. 4169, (1970).
- 60 - M.T. DURNEY et R.S. MARIANELLI Inorg. Nucl. Chem. Letters 6, 895, (1970).
- 61 - E. GIESBRECHT et L.B. ZINNER Inorg. Nucl. Chem. Letters 5, 575, (1969).
- 62 - G.A. PNEUMATICAKIS Chem. Ind. 26, 882, (1968).
- 63 - F.A. COTTON et J.G. BERGMANN J. Am. Chem. Soc. 36, 2941, (1964).
- 64 - D.K. STRAUB, R.S. DRAGO et J.T. DONOGHUE, Inorg. Chem. 1, 845, (1962).
- 65 - B.M. GATEHOUSE, S.E. LIVINGSTONE et R.S. NYLHOM, J. Chem. Soc. 4222, (1957).
- 66 - F.A. COTTON, D.M.L. GOODGAME et R.H. SODERBERG, Inorg. Chem. 1162, (1963).
- 67 - F.A. COTTON et T.G. DUNNE J. Am. Chem. Soc., 84, 872, (1962).
- 68 - S.K. RAMALINGAM et S. SOUNDARARAJAN J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1763, (1967).
- 69 - V.N. KRISHNAMURTHY et S. SOUNDARARAJAN, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 517, (1967).
- 70 - T. MOELLER et G. VICENTINI J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1477, (1965).
- 71 - C.C. ADDISON et W.B. SIMPSON J. of Chem. Soc. 598, (1965).
- 72 - T. MOELLER et E.P. HORWITZ J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 49, (1961).
- 73 - C. GONNET, A. LAMOTTE et J.C. MAGAND à paraître.
- 74 - J. MESPLEDE Thèse Lyon, n° 119 (1972).
- 75 - R. GIROUD Thèse Lyon, n° 573 (1970).
- 76 - E. HESFORD, E.E. JACKSON et H.A.C. MACKAY, J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 279, (1959).

- 77 - D.F. PEPPARD et coll. J. Am. Chem. Soc. 75, 4576, (1953).
- 78 - D.F. PEPPARD, P.R. GRAY et M.M. MARCUS J. Am. Chem. Soc. 75, 6063, (1953).
- 79 - R.F. SWENSEN et D.A. KEYWORTH Anal. Chem. 35, 863, (1963).
- 80 - J. BIZOT Bull. Soc. Chim. 1, 151, (1967).
- 81 - B. MARTIN, D.V. OCKENDEN et J.K. FOREMAN, J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 96, (1966).
- 82 - C.K. ROSENBAUM et J.H. WALTON J. Am. Chem. Soc., 52, 3568, (1930).
- 83 - D.N. TARASSENKOW et E.N. POLOSHINZEWA, Ber, 65B, 184, (1932).
- 84 - B.F. GREENFIELD et C.J. HARDY J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 359, (1961).
- 85 - T.J. CONOCCHIOLI, M.I. TOCHER et R.M. DIAMOND, J. Phys. Chem. 69, 1106, (1965).
- 86 - G. ROLAND et G. DUYCKAERTS Spectrochimica Acta, 22, 793, (1966).
- 87 - J.E. MROCHEK, J.J. RICHARDS et C.V. BANKS, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 625, (1965).
- 88 - D.C. WHITNEY et R.M. DIAMOND J. Phys. Chem. 67, 209, (1963).
- 89 - J. GOFFART et G. DUYCKAERTS Anal. Chim. Acta, 36, 499, (1966).
- 90 - T.H. SIDALL J. Inorg. Nucl. Chem. 81, 4176, (1959).
- 91 - D.F. PEPPARD et J.R. FERRARO J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 365, (1960).
- 92 - D.G. TUCK J. Chem. Soc. 2783 (1958).
- 93 - K. NAITO et T. SUZUKI J. Phys. Chem. 66, 983, (1962).
- 94 - T.V. HEALY et J. KENNEDY J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 128, (1959).
- 95 - R.A. ZINGARO et J.C. WHITE J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 315, (1960).
- 96 - J. GOFFART et G. DUYCKAERTS Anal. Chim. Acta, 28, 529, (1967).
- 97 - J. GOFFART et G. DUYCKAERTS Anal. Chim. Acta, 39, 57, (1967).
- 98 - I.E. MROCHEK et C.V. BANKS J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 589, (1965).

TABLE DES MATIERES

	<i>Pages</i>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE</u> - EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE A PARTIR DE NITRATES ALCA- LINS FONDUS.....	5
<u>CHAPITRE I</u> - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	7
<u>I. 1</u> - DESCRIPTION DU SYSTEME D'EXTRACTION	9
I. 1. 1 - La phase minérale	10
I. 1. 2 - La phase organique	10
I. 1. 3 - Equilibre d'extraction. Technique de séparation	11
I. 1. 4 - Technique de réextraction	11
<u>I. 2</u> - LES DOSAGES	12
I. 2. 1 - Dosages volumétriques	12
I. 2. 2 - Dosages par spectrométrie d'absorption atomique	12
I. 2. 3 - Dosages par spectrométrie γ	13
<u>I. 3</u> - LES AGENTS D'EXTRACTION	14
I. 3. 1 - Synthèse de l'HBPT	14
I. 3. 2 - Contrôle de pureté des extractants	14
<u>CHAPITRE II</u> - COMPORTEMENTS DE L'HMPT ET DE L'HBPT DANS LE SYSTEME D'EXTRACTION. EXTRACTION DU COBALT II	17
<u>II. 1</u> - COMPORTEMENTS DE L'HMPT ET DE L'HBPT DANS LE SYSTEME D'EXTRACTION	19
II. 1. 1 - Conditions expérimentales	19
II. 1. 2 - Méthode graphique	20
II. 1. 3 - Méthode de calcul	23
<u>II.1.3.1</u> - Cas d'un complexe 1:1	24
<u>II.1.3.2</u> - Cas d'un complexe 1:2	24
II. 1. 4 - Discussion des résultats	25
<u>II. 2</u> - POUVOIRS EXTRACTANTS DE L'HMPT ET DE L'HBPT. EXTRAC- TION DU COBALT II	26
II. 2. 1 - Partie expérimentale	26
II. 2. 2 - Etude du partage du cobalt II	27
II. 2. 3 - Discussion des résultats	30

	Pages
<u>CHAPITRE III</u> - EXTRACTIONS D'ELEMENTS DE TERRES RARES PAR L'HMPT ET L'HBPT A PARTIR DE NITRATES ALCALINS FONDUS. ESSAIS DE SEPARATIONS D'ELEMENTS DE LA SERIE "4f"	33
<u>III. 1</u> - ETUDE DE L'HMPT	35
III. 1. 1 - Complexes lanthanides-HMPT	36
III. 1. 2 - Préparation des phases	36
III. 1. 3 - Résultats	37
<u>III. 2</u> - ETUDE DE L'HBPT	42
<u>III. 3</u> - DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS. COMPARAISON DES DEUX PHOSPHORAMIDES	42
<u>III. 4</u> - SEPARATIONS D'ELEMENTS DE TERRES RARES AU MOYEN DE PHOSPHORAMIDES	45
III. 4. 1 - Préparation des phases	46
III. 4. 2 - Résultats. Discussion	47
<u>CHAPITRE IV</u> - ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	49
<u>IV. 1</u> - DETERMINATION DE L'ENTHALPIE ET DE L'ENTROPIE STANDARDS D'UNE EXTRACTION	51
<u>IV. 2</u> - REALISATION DES EXTRACTIONS. RESULTATS	52
<u>IV. 3</u> - DETERMINATION DE L'ENTHALPIE ET DE L'ENTROPIE STANDARDS DE LA REACTION D'EXTRACTION DU Co II PAR L'HMPT	55
<u>IV. 4</u> - DISCUSSION	55
<u>DEUXIEME PARTIE</u> - EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE A PARTIR DE PHASES AQUEUSES	59
<u>GENERALITES</u>	60
<u>CHAPITRE I</u> - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	63
<u>I. 1</u> - DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET SYSTEME D'EXTRACTION	65
<u>I. 2</u> - LES DOSAGES	65
1. 2. 1 - Dosage de l'eau	66
<u>I.2.1.1</u> - Principe du dosage	66
<u>I.2.1.2</u> - Méthode de détection	67
<u>I.2.1.3</u> - Calcul de la teneur en eau de l'échantillon	67
I. 2. 2 - Dosage de l'acide nitrique et des lanthanides	68

<u>CHAPITRE II</u>	- EXTRACTION DE L'EAU ET DE L'ACIDE NITRIQUE PAR L'HBPT EN SOLUTION DANS LE TOLUENE	69
<u>II. 1</u>	- EXTRACTION DE L'EAU PAR L'HBPT	71
<u>II. 1. 1</u>	- Saturation en eau du toluène	71
<u>II. 1. 2</u>	- Distribution de l'eau	72
<u>II. 1. 3</u>	- Discussion des résultats	72
<u>II. 2</u>	- EXTRACTION DE L'ACIDE NITRIQUE PAR L'HBPT	74
<u>II. 2. 1</u>	- Partage de HNO_3 entre le toluène et l'eau	74
<u>II. 2. 2</u>	- Distribution de l'acide nitrique en présence de HBPT	75
<u>CHAPITRE III</u>	- DISTRIBUTIONS D'ELEMENTS DE TERRES RARES	81
<u>III. 1</u>	- DISTRIBUTION DES LANTHANIDES EN FONCTION DE LA CON- CENTRATION EN ACIDE NITRIQUE EN PHASE AQUEUSE	83
<u>III. 2</u>	- DISTRIBUTION D'ELEMENTS "4f" ENTRE UNE SOLUTION DE HEPT DANS LE TOLUENE ET UNE PHASE AQUEUSE 10^{-2}M EN HNO_3 , A FORCE IONIQUE CONSTANTE (2 M NaNO_3)	85
<u>III. 2. 1</u>	- Résultats	86
<u>III. 2. 2</u>	- Discussion	87
<u>III. 3</u>	- CONCLUSION	89
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>		91
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>		93

M. J.C. MERLIN

Président

Mme J. FADOZ

M. Ph. ALBERT

M. J. TOUSSET

M. M. PORTHAULT

Vu.

Les membres du Jury :

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U. E. R.
de CHIMIE-BIOCHIMIE -

Amélie Muller

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 5 décembre 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. Boidin
J. BOIDIN

